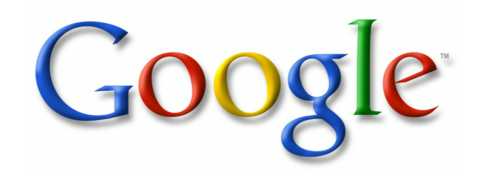


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

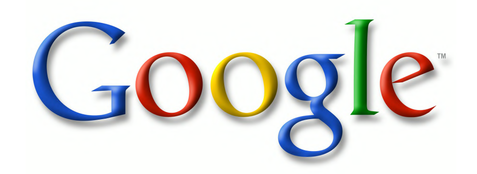
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

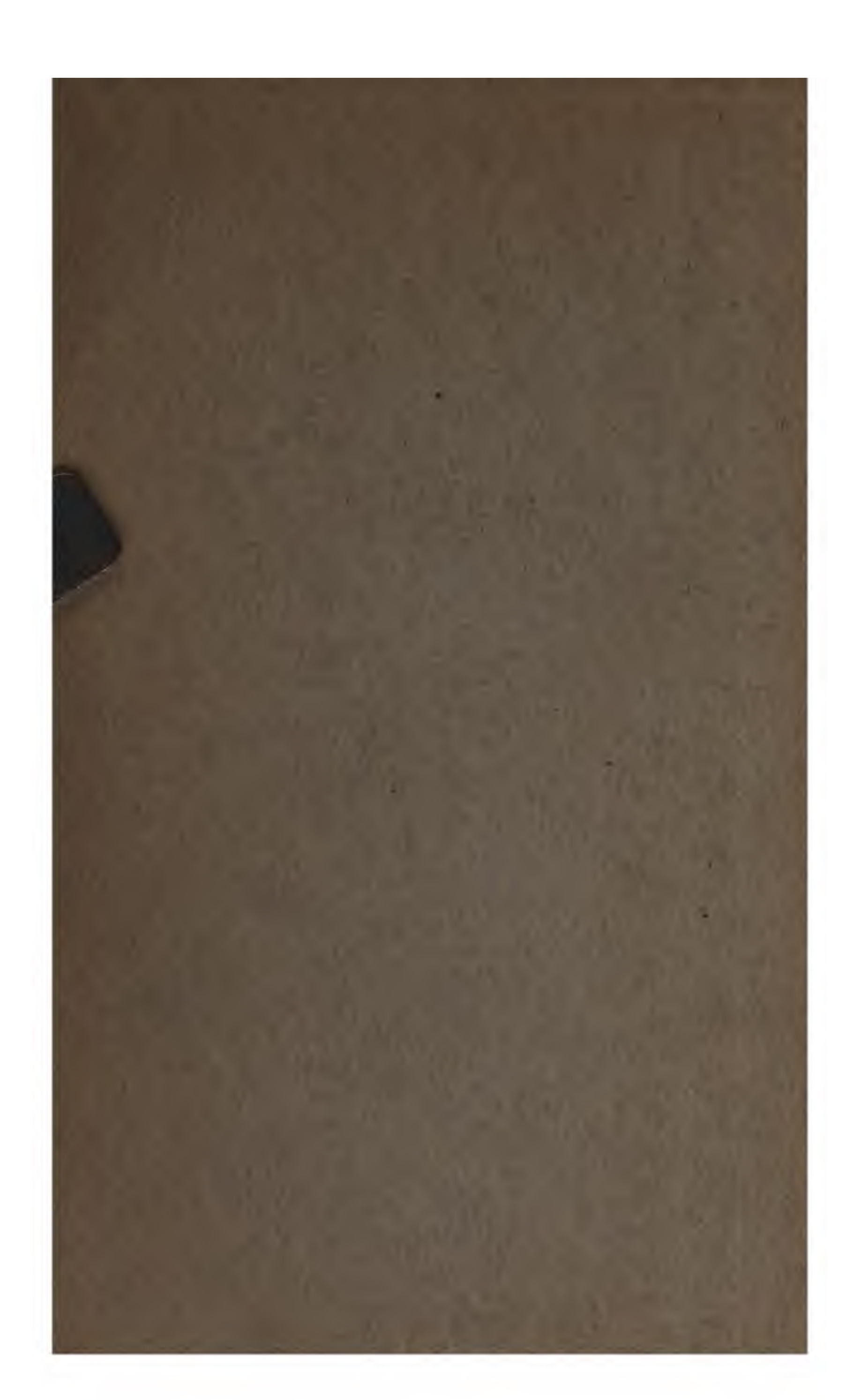
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06907023 7









PKA

PKA

~~667.8~~



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

GUSTAV WERTHER.

PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1853.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1853.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

GUSTAV WERTHER.

PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

SECHZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

EBERMAYER, GRÜNEBERG, M. HERMANN, KRÖCKER, LANDOLT, LÖWE, LÖWENTHAL, LÖWIG, MAGNUS, MICHAËLIS, A. MÜLLER, PETZHOLDT, REIMANN, RITTHAUSEN, SCHÖNBEIN, SONNENSCHEIN.

ASTOR LIBRARY NEW-YORK

LEIPZIG 1853.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



RNAL

FÜR

KTISCHE

M I E

S GEGEBEN

VON

NÉ ERDMANN,

MIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

WERTHER.

UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JSTER BAND.

IITWIRKUNG

R HERREN

I. HERMANN, KRÖCKER, LANDOLT,
ÖWIG, MAGNUS, MICHAËLIS,
T, REIMANN, RITTHAUSEN,
SONNENSCHEIN.

ZIG 1853.

ANN AMBROSIUS BARTH.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Neue allgemeine Methode der chemischen Analyse.

Von

H. Sainte-Claire Deville.

(Ann. de chim. et de phys. 3. Ser. XXXVIII, 5.)

I. Theil.

§. I. Analyse auf trocknem, auf nassem und auf gemischtem Wege.

Die Methoden der chemischen Analyse hat man eingetheilt in solche auf *trocknem Wege*, in welchen man hohe Temperaturen anwendet, und in solche, in welchen man die Eigenschaften der in Wasser gelösten Reagentien benutzt. Die Methoden auf trocknem Wege sind im Allgemeinen zu genauen Analysen wenig geeignet, vorzüglich wegen der Beschaffenheit der Gefässe, in denen man arbeiten muss. Die Methoden auf nassem Wege sind fast immer complicirt und oft mit einer Fehlerquelle behaftet, auf welche die Chemiker bis jetzt nicht genügend geachtet haben, die Erscheinung der *Niederreissung* löslicher Substanzen durch unlösliche im Augenblicke, wo diese sich bilden. Wenn ein fester Körper, indem er sich in Mitten einer Lösung ausscheidet, die Gestalt eines *voluminösen* Niederschlags annimmt, so reisst er immer einen oft ziemlich grossen Theil der fremden Substanzen, welche die Lösung enthält, mit nieder. Diese Thatsache ist für Thonerde, Eisenoxyd erwiesen, wenn man sie von Kalk, Magnesia, Mangan etc. und selbst von

Kali trennen will. Rivot und Bouquet (d. Journ. LIV, 203) haben in ihrer Arbeit über Analyse des Messings gezeigt, wie bedeutend dieser Umstand für die Trennung der Metalle als Schwefelmetalle ist. Bei genauer Betrachtung muss man sich überzeugen, dass dies nicht Ausnahmsfälle sind. Es ist schwer zu sagen, in welchem Zustande die gefällte und die mitfortgerissene Substanz sich zu einander befinden; man kann sie aber der Thierkohle und einem Farbstoff vergleichen, welche sich gewiss nicht in fest bestimmtem Verhältniss verbinden. Diese Erscheinungen sind nach Chevreul abhängig von der Capillar-Affinität.

Die neuen von mir aufgestellten Methoden sind bestimmt, die verschiedenen Uebelstände zu vermeiden, welche der nasse und der trockene Weg darbieten. Ich erhitze bei gemässigter Temperatur, zwischen dem Siedepunkte des Wassers und der Temperatur, bei welcher die Sesquioxyde ihre Löslichkeit in Säuren verlieren. Der Widerstand, welchen die geeigneten Metallsalze bei der Zersetzung innerhalb dieser Temperaturgrenzen entgegenstellen, erlaubt die Oxyde mit überraschender Genauigkeit zu trennen und man hat hierbei die Fehlerquelle nicht zu fürchten, welche, wie schon erwähnt, in den Methoden auf nassem Wege liegt. Die Verfahren, welche in meinen Methoden vorherrschen, nenne ich Verfahren auf *gemischtem Wege*.

§. II. Charakter der aufgestellten Methode und Bedingungen derselben.

1) Ausschliessliche Anwendung von gasförmigen oder flüchtigen Reagentien. Ich benutze sehr häufig die Eigenschaften des Stickstoffs, Wasserstoffs, Salzsäuregases, Kohlewasserstoffs *), Schwefelkohlenstoffs und Schwefelwasserstoffs, allein oder gemengt etc. zur Trennung, welche, wenn sie nicht auf Differenzen der Flüchtigkeit gegründet sind, Resultate von unerwarteter Genauigkeit geben.

---

*) Das Chromoxyd kann durch Kohlewasserstoff gänzlich reducirt und hierauf durch einen Strom Salzsäuregas verflüchtigt werden. Wasserstoff und dann Salzsäure haben keine Einwirkung.

Die flüchtigen Reagentien sind nicht immer absolut flüchtig, Schwefelsäure z. B. darf niemals bei Gegenwart von Alkalien angewendet werden etc.

2) Unveränderlichkeit der Reagentien. Von einem Reagens muss man verlangen, dass es an der Luft nicht veränderlich und leicht absolut rein zu erhalten sei. In dieser Beziehung ist das Ammoniak in seinen Lösungen eine gefährliche Substanz. Es ist meist kohlensäurehaltig; es enthält aber besonders, zufolge seines Ursprungs, organische, dem Kreosot ähnliche Substanzen, zusammengesetzte Ammoniake, Anilin und andere flüchtige Basen, von denen es durch Destillation unmöglich gereinigt werden kann. Diese Substanzen schaden der Fällung des Eisens und der Thonerde, besonders wenn sie sich an der Luft oxydirt haben, und die Analyse nach den gewöhnlichen Verfahren ist mit gewissen Arten von *reinem* Ammoniak nicht ausführbar.

Ich muss hier darauf aufmerksam machen, dass das Ammoniak, wenn es in einer 60 bis 80° heissen Flüssigkeit sich entwickelt, keine Veränderung durch die Kohlensäure der Luft erleidet, zunächst wegen der sehr geringen Verwandtschaft der beiden Körper bei dieser Temperatur; dann aber bildet sich das kohlensaure Ammoniak, indem man das Wasser bis ungefähr 80° erhitzt, auf der Oberfläche der Lösung und kann nicht in das Innere derselben eindringen und sich darin lösen. In gewissen Fällen kann man den Einfluss des Sauerstoffs der Luft auf die ammoniakalischen Lösungen benutzen, ohne den der Kohlensäure fürchten zu müssen.

3) Verschiedene Qualitäten, welche eine Substanz besitzen muss, die zur Aufschliessung von Mineralien dient. Zur Aufschliessung der Mineralien muss man zuweilen eine nicht flüchtige Substanz anwenden. Diese wird in bekannter und gewogener Menge hinzugesetzt. Sie muss vollkommen feuerbeständig und im Feuer unveränderlich sein, ihre Bestimmung mit grosser Genauigkeit sich ausführen lassen. Man muss sie leicht aus der aufgeschlossenen Substanz entfernen und vor und nach der Zersetzung bestimmen können. Ihre Darstellung muss leicht sein und ein Produkt geben, dessen absolute Reinheit sich genau nachweisen lässt. Die einzige Substanz, welche alle diese Bedingungen erfüllt, ist der Kalk: dieser bietet noch den Vortheil,

dass er ein niedriges Aequivalent besitzt, dass man daher von demselben ein sehr geringes Gewicht bedarf, um die am schwersten zersetzbaren Körper in Säuren löslich zu machen.

4) Einfachheit der mechanischen Zubereitung. Jede langsame und beschwerliche Operation dieser Art ist zu verwerfen. Die hierbei stattfindenden Schwierigkeiten führen zu Irrthümern. Das Feinreiben oder Pulverisiren veranlasst nur die Einmengung fremder Substanzen in die zu untersuchende; ferner auch die Fixation von hygroskopischem Wasser.

5) Mehrmalige Wägungen. Alle angewendeten Apparate müssen tarirt sein und ihr Gewicht muss vor oder selbst während der Erhitzungen bestimmt werden können. Es geschieht oft, dass man aus einer gewissen Zahl zwischen den verschiedenen Operationen des gemischten Weges vorgenommener Wägungen die approximative Zusammensetzung eines Gemenges herleiten kann; wenn dieses Resultat auch nicht genügt, dient es doch zur Bestätigung.

§. III. Reagentien des gemischten Weges.

Salpetersäure. Die Metallsalze zeigen bei der Zersetzung in der Hitze einen je nach der Natur der Säure und der Gase veränderlichen Widerstand. Sehr auffallend zeigt sich diese Veränderlichkeit an den Nitraten; man wird sich hieraus die häufige Anwendung derselben in den von mir aufgestellten Methoden erklären. Ich werde sie hinsichtlich der Analyse eintheilen wie folgt:

1) Nitrate, welche ihre Säure im Zustande der Salpetersäure abgeben, bei einer wenig höhern Temperatur, als dem Kochpunkte des Wassers. Die salpetersaure Thonerde schmilzt leicht in ihrem Krystallwasser: bei 140° verliert sie ihre Säure vollständig und zersetzt sich ohne merkliche Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe. Als Rückstand bleibt ein amorphes Thonerdehydrat:

		Gefunden.		Berechn.	Sauerst.
Wasser	459	51,8	6HO	51,3	2
Thonerde	447	48,2	Al_2O_3	48,7	1
	906	100,0		100,0	

Das salpetersaure Eisen lässt sich kaum abdampfen: es bildet bei sehr niedriger Temperatur reines Eisenoxyd; es entwickelt sich dann nur Salpetersäure. Dasselbe gilt für andere

Metalloxyde, deren Verhalten ich bei den analytischen Methoden beschreiben werde. Ich erwähne nur das salpetersaure Wismuth als in die Klasse der dem Thonerdenitrat ähnlichen Verbindungen gehörig.

2) Nitrate, welche ihre Säure bei einer wenig hohen Temperatur mit Erzeugung von salpetriger Säure und Bildung von Hyperoxyd abgeben. Setzt man eine concentrirte Lösung salpetersauren Manganoxyduls einer steigenden Temperatur aus, so sieht man schon bei 140° innerhalb der Flüssigkeit braune Flocken sich abscheiden. Bei 155° verwandelt eine rasche Zersetzung, welche in der ganzen Masse mit Entwicklung salpetriger Säure begleitet ist, das Ganze in reines und wasserfreies Hyperoxyd. Dieses setzt sich an die Wände des Gefässes an und zeigt eine überaus glänzende Oberfläche. Seine Zusammensetzung ist:

		Gefunden.	Berechn.	
Manganoxydul	3138,2	82,0	MnO	81,7
Sauerstoff	688,3	18,0	O	18,3
	3826,5	100,0		

Das so dargestellte Hyperoxyd ist unlöslich in schwacher Salpetersäure: concentrirte Säure löst nur Spuren davon in der Hitze.

Kobalt- und Nickeloxyd zersetzen sich in höherer Temperatur, aber eben so vollständig: sie geben schwarzes Sesquioxyd. Die Zusammensetzung des Kobaltoxyds ist:

Kobalt	841,0	68,8	Co_2	67,5
Sauerstoff	324,3	26,5	O_3	24,4
Wasser	57,0	4,7	$\frac{1}{2}HO$	5,1
	1221,3	100,0		

Vielleicht muss man das Wasser als zufällig ansehen.

Diese Oxyde lösen sich leicht in schwacher Salpetersäure mit Sauerstoffentwicklung.

3) Nitrate, welche sich mit Entwicklung von Dämpfen und theilweiser Bildung von basischen Salzen bei der Temperatur von 250—350° zersetzen. Unter diesen Nitraten erwähne ich nur die salpetersaure Magnesia. Ich habe die verschiedenen Phasen ihrer Zersetzung besonders sorgfältig beobachtet, weil sie mich zu dem einzigen genauen Mittel führte, welches ich für die Scheidung von Thonerde und Magnesia kenne. Eine Lösung von salpetersaurer Magnesia siedet bei 170°; es geht dann reines Wasser über. Von 210—310° entwickelt

sich etwas reine Salpetersäure. Bei 330° erst trat in Mitten der siedenden Lösung Untersalpetersäure auf.

Unter diesen Umständen hatten 179 Grm. wasserfrei berechneter salpetersaurer Magnesia nur 12 Grm. Salpetersäure verloren, oder nahezu $^1/_{10}$ der ganzen Menge Säure des angewendeten Salzes. Die in der Retorte zurückgebliebene unlösliche Substanz ist ein basisch-salpetersaures Salz. Durch Waschen aber löst sie sich fast ganz bis auf eine weisse Substanz in perlmutterglänzenden Blättchen, welche mit dem natürlichen Magnesiahydrat identisch scheinen. Ihre Analyse giebt:

Magnesia	1265	63,4
Wasser	731	36,7
	1996	100,0

Dies ist sehr nahe die Zusammensetzung des natürlichen Hydrats. Doch ist die Quantität des Wassers etwas zu stark und sein Gewicht muss zum Theil der zufällig in der analysirten Substanz zurückgebliebenen Salpetersäure zugeschrieben werden. Wie das natürliche Produkt, zieht dieses keine Kohlensäure aus der Luft an.

Es ist in salpetersaurem Ammoniak bei gelinder Wärme vollständig löslich.

4. Die Nitrate, welche sich bei der im Oelbade hervorzubringenden höchsten Temperatur gar nicht zersetzen, werde ich in dieselbe Kategorie bringen. Dies sind gewisse metallische Nitrate und besonders die Nitrate der Alkalien und alkalischen Erden.

Salpetersaures Ammoniak. Wenn ich dieses werthvolle Reagens besonders erwähne, so ist dies wegen seiner vorzüglichen Eigenschaften, aus denen sich grosser Nutzen ziehen lässt.

Salpetersäure und Ammoniak können sich nur in einem einzigen Verhältniss verbinden, ohne irgend ein Bestreben zu erhalten, sich theilweise zu trennen, um ein neutrales oder saures Salz zu bilden. Die Verwandtschaft des Ammoniaks zu den Säuren vermindert sich, wenn die Temperatur wächst. Ebenso kann das salpetersaure Ammoniak durch mässig starke Basen bei hinreichend hoher Temperatur zersetzt werden. In dem Augenblicke, wo man fürchten könnte, dass die Flüchtigkeit des Ammoniaks ihm nicht erlaubte, seine Säure an die schwachen

Basen abzutreten, verflüchtigt es sich oder verwandelt sich in Wasser und Stickoxydul. Bei dieser Temperatur könnten die Nitrate des Sesquioxyds nicht bestehen. Man sieht hieraus, dass sich dieses Ammoniaksalz zur *absoluten* Trennung der Sesquioxyde von den etwas kräftigen Basen mit 1 Aeq. Sauerstoff benutzen lässt. Alle alkalischen Basen und die meisten Protoxyde lösen sich in salpetersaurem Ammoniak mit Entwicklung von Ammoniakgas. Etwas Aehnliches findet bei den Sesquioxyden und bei dem Mangan und den auf gleiche Weise oxydirbaren Metallen nicht statt.

Schwefelsäure. Die Schwefelsäure muss in allen den Analysen vermieden werden, in welchen sie mit zwei Basen in der Hitze unzersetzbare Verbindungen bilden könnte: dann spielt sie die Rolle eines fixen Reagens. Sie kann aber bei Bestimmung der Metalle mit Vortheil angewandt werden, wie beim Mangan, Nickel, Zink etc., deren Verbindungen mit Schwefelsäure einer viel höhern Temperatur widerstehen als der des Siedepunkts der Schwefelsäure. Für diese Substanzen ist dies die beste Bestimmungsmethode. Noch mehr aber, die Sulfate der Sesquioxyde und insbesondere des Eisenoxyds, zersetzen sich mit solcher Leichtigkeit, dass man sie auf die Weise genau von einigen Basen trennt. Ich werde diese Beobachtung weiter unten benutzen.

Salzsäure. Alle Chlorüre verflüchtigen sich in der Hitze, wenn sie sich nicht zersetzen; aber sie reissen sich gegenseitig mit fort, weil sie alle eine Tension haben, selbst bei niedriger Temperatur. Das Chlor ist somit nach meiner Ansicht ein unter diesen Umständen schwierig zu benutzendes Reagens.

Die wässrige Salzsäure hat den Nachtheil, dass mit den Wasserdämpfen während der Verdampfung gewisse Chlorüre fortgehen. Eisenchlorür, die Chlorüre der Alkalien zeigen diesen Uebelstand sehr merklich; so dass ich von der Anwendung der Salzsäure bei den Zersetzungen ganz abgekommen bin.

Dasselbe gilt nicht vom Salzsäuregas, welches die Eigenschaft besitzt, auf die durch Wasserstoff nicht reducirbaren Oxyde nicht einzuwirken, z. B. Chromoxyd und Thonerde, wie der Wasserstoff selbst.

1. Thonerde in einen Nachen gebracht, an der Luft gewogen 443,6
Diese in Weissglühhitze drei Stunden lang successiv in Wasserstoff, dann Salzsäure geglüht, wog nach dem Versuch 444,6
2. Chromoxyd in Wasserstoffgas erhitzt wog 1584,3
Nach der Salzsäure 1586,6

Nach dieser doppelten Behandlung nimmt das Chromoxyd eine sehr schöne Nüance an.

Eisen und Mangan verflüchtigen sich unter ähnlichen Umständen ohne Rückstand.

Beim Mangan hatte ich 2,092 Grm. Hyperoxyd angewendet.

Oxalsäure. Die Oxalsäure treibt die Salpetersäure aus allen ihren Verbindungen aus, ohne sie zu zersetzen. Auf diese Eigenschaft habe ich eine neue Methode gegründet, die Nitrate und demnach auch die Chlorüre der Alkalien (es genügt diese zur Verwandlung in Nitrate mit überschüssiger Salpetersäure zu erhitzen) in kohlensaure Salze umzuwandeln. Ich verdampfe die fast neutralen salpetersauren Lösungen mit krystallisirter Oxalsäure und erhitze zuletzt ziemlich stark, um die überschüssige Oxalsäure zu verflüchtigen und die oxalsauren Salze selbst zu zersetzen. Wenn die organische Säure in bedeutender Menge angewandt worden ist, so verdichtet sie sich an den kalten Wänden des Platingefässes in sehr schönen Nadeln und das kohlensaure Alkali ist durch etwas Kohle gefärbt, welche durch rasche Zersetzung des oxalsauren Salzes entsteht.

Die Oxalsäure erleichtert die Lösung fast aller Sesquioxyde und vorzüglich der Hyperoxyde. So ist es möglich das Manganhyperoxyd bei niedriger Temperatur zu lösen. Man muss es dann mit einer solchen Menge Salpetersäure zusammenbringen, dass sie sich beide am Ende der Verdampfung gegenseitig zersetzen, d. h. Aequivalent für Aequivalent. Dies Gemenge nenne ich Oxal-Salpetersäure; dieselbe dürfte wegen der guten Erfolge in der analytischen Chemie wichtig werden.

Sehr viele Beobachtungen haben mir gezeigt, dass die Fällung des Kalks durch oxalsaures Ammoniak in geringem Ueberschuss nach acht bis zehn Stunden in der Kälte vollständig ist. Enthält die vollkommen neutrale Lösung Magnesia, so muss sie eine kleine Menge als oxalsaure Ammoniak-Magnesia enthalten

und man muss sich hüten, selbst wenig zu erhitzen, da die Löslichkeit des oxalsauren Doppelsalzes in der Hitze geringer ist, als in der Kälte.

Das oxalsaure Ammoniak fällt eine Lösung von schwefelsaurem Strontian; es fällt eben so salpetersauren Baryt; wenn man diese Lösungen kurze Zeit und mit einem kleinen Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak erhitzt, so enthalten sie keine Spur mehr von Strontian oder Baryt.

§. IV. Trennungsmethoden.

In diesem Capitel stelle ich mir die Aufgabe, die so eben dargelegten Principien auf Metalloxyde der ersten Abtheilungen anzuwenden.

1. Trennung der Thonerde und der damit isomorphen Basen von den Alkalien und alkalischen Erden.
2. Trennung der Thonerde von den isomorphen Basen (Eisen-Chrom-Manganoxyd).

1. Es sei ein Gemenge gegeben von:

Thonerde.	Natron.	Magnesia.
Eisenoxyd.	Kali.	
	Lithion.	
	Baryt.	
	Strontian.	
	Kalk.	

Angenommen, dass diese Basen in Salpetersäure gelöst sind, so lässt sich die Analyse nach den folgenden Methoden ausführen.

Man dampft zur Trockne, erhitzt gradweise im Sandbade bis ungefähr 200—250° so lange, bis ein mit Ammoniak befeuchtetes Stäbchen keine Entwicklung von Salpetersäure mehr anzeigt. Die Platinschale, in welcher der Versuch am passendsten vorgenommen wird, muss mit einem Platinblech, das einen Theil der Tara ausmacht, bedeckt werden. Man kann auch ohne Gefahr so lange erhitzen, bis sich einige Dämpfe von salpetriger Säure bilden. Wenn die *salpetersauren* Dämpfe sich zu erzeugen aufgehört haben, so bleibt nur zurück:

Thonerdehydrat.	Salpeters.	Natron.	Salpeters. Magnesia.
Eisenoxyd	„	Kali.	Bas. salpeters. Magnesia.
	„	Lithion.	
	„	Baryt.	
	„	Strontian.	
	„	Kalk.	

Man befeuchtet die Masse mit concentrirtem salpetersaurem Ammoniak und erhitzt, indem man diese Operation so lange wiederholt, bis sich keine ammoniakalischen Dämpfe mehr zeigen, deren Menge gewöhnlich in directer Beziehung zu der gebildeten basisch-salpetersauren Magnesia steht. Man lässt dann bei gelinder Wärme digeriren, nachdem Wasser zugesetzt worden ist.

Wenn das salpetersaure Ammoniak nur unmerkliche Mengen Ammoniak erzeugte, muss man heisses Wasser in die Schale giessen, umschütteln und einen Tropfen sehr verdünntes Ammoniak hinzusetzen. Das Alkali darf keine Trübung in der Flüssigkeit verursachen, und besonders muss sein Geruch bleiben, was beweist, dass keine Spur Thonerde und Eisen in der Lösung sich befindet und dass das Glühen der Nitrate hinreichend lange fortgesetzt worden ist.

Thonerde und Eisenoxyd bleiben dann in Form einer körnigen dichten Substanz zurück, welche dem Drucke widersteht, obschon sie porös ist. Man decantirt nach der Digestion und wäscht mit siedendem Wasser aus, glüht stark in dem nämlichen Gefässe, worin die Trennung geschah, und wägt es.

Die Genauigkeit dieser Methode wird durch folgende Thatsachen bewiesen.

Sobald man sich überzeugt hat, dass eine selbst sehr kleine Menge Ammoniak in der Lösung sich befindet, so kann man sicher sein, dass Thonerde und Eisenoxyd gänzlich in der unlöslichen Masse enthalten sind. Hier kann das entstehende Ammoniak keine Unreinigkeit enthalten, welche seine Reaction verändern könnte. Ueberdiess würde durch Schwefelammonium in Bezug auf das Eisen leicht eine Controle bewirkt werden können.

Man ist übrigens gewiss, dass alle Basen einschliesslich des Kalks das salpetersaure Ammoniak zersetzen würden, wenn ihre Nitrate selbst theilweise in der Hitze zersetzt worden wären: demnach müssen sie sich nothwendig lösen.

Es bleibt nur noch zu beweisen, dass die Magnesia wie die stärksten Basen aus dem salpetersauren Ammoniak, das Ammoniak austreibt.

Wenn man in Wasser gelöste salpetersaure Magnesia bis zur Verdampfung und Schmelzung erhitzt, dieses Erhitzen bis zur Temperatur von 350° und bis zur Bildung von salpetrigsauren Dämpfen fortsetzt, so erhält man eine feste Masse, welche sich in Wasser nicht mehr vollständig löst. Setzt man aber der Flüssigkeit salpetersaures Ammoniak zu und erhitzt gelinde, so löst sich Alles fast augenblicklich und es entwickeln sich bedeutende Mengen Ammoniak.

Zur Prüfung meines Verfahrens habe ich folgenden Versuch angestellt:

Ein Gemenge von in Säuren löslicher Thonerde, das nach dem Glühen gab

Thonerde	716
Reine Magnesia	376
	1092

wurde nach dem beschriebenen Verfahren behandelt:

Die getrennte Thonerde wog	714
Die Magnesia, erhalten durch Verdampfen der Nitrate des Ammoniaks und der Magnesia und Glühen wog	376
	1090

Mangan. Ich stelle dies Metall hierher, obgleich es selten als Sesquioxyd in den Verbindungen vorkommt; da es aber durch Salpetersäure und Glühen beständig in Hyperoxyd verwandelt wird, scheidet es sich zugleich mit Eisen und Aluminium aus und bleibt mit diesen zurück. Kommt es daher mit diesen beiden Metallen in der Analyse vor, so wird der angezeigte Verlauf derselben nicht verändert. Nur ist während des Glühens der Nitrate die Entwicklung von salpetriger Säure kein Zeichen von der totalen Zersetzung der Sesquioxydsalze, weil diese Dämpfe durch Verwandlung des salpetersauren Manganoxyduls in Hyperoxyd entstehen. Man kann dann über den Zeitpunkt nicht getäuscht werden, in dem man zu erhitzen aufhören muss: in einem bestimmten Augenblicke hört alle Bildung von Dampf auf und die Substanz nimmt eine schwarze Farbe an, welche durch die Masse *gleichförmig* sein muss. Unter dem Einflusse einer kleinen Menge organischer Substanz oder auch

einer zu starken Hitze können sich Spuren von Mangansuperoxyd reduciren und in salpetersaurem Ammoniak lösen; man findet sie zu Ende der Analyse bei der Magnesia, wovon sie leicht getrennt werden können. Uebrigens ist es unmöglich, durch eine bekannte Methode zu verhindern, dass diese Spuren von Mangan beim Eisen oder bei der Magnesia zurück bleiben; aber keine Methode scheint mir besser diesen Uebelstand zu verhindern, als die so eben angeführte.

Chrom. Das grüne Chromoxyd verwandelt sich in Berührung mit salpetersauren Salzen bei der niedrigsten Temperatur der Erhitzungen auf gemischtem Wege gänzlich in chromsaures Alkali. Demzufolge geschieht die Trennung von Thonerde, Eisen und Mangan einerseits und Chrom andrerseits nach dem ersten Verfahren. Die Lösung, welche die Alkalien, die Magnesia und Chrom enthält, ist dann stark gelb gefärbt. Ich besitze keinen genauen Versuch in Bezug auf Chrom, als für den Fall, wo sein Verhältniss in der analysirten Substanz nicht sehr bedeutend ist; aber dann kann ich bestätigen, dass die Methode ausgezeichnet ist. Das Chrom bleibt bei der Magnesia und lässt sich leicht davon trennen. Später werde ich genaue und auf Versuche, welche mir noch fehlen, gegründete Methoden angeben.

An dem Punkte, an welchem wir angelangt sind, bleibt uns im festen Zustande ein Gemenge von

(A.) { Mangansuperoxyd,
Eisenoxyd,
Thonerde.

Eine Lösung, welche ausser salpetersaurem Ammoniak und ausser Chromsäure enthält die salpetersauren Salze von

(B.) { Kali,
Natron,
Lithion,
Baryt,
Strontian,
Kalk,
Magnesia,
Mangan (Spuren).

Diese beiden Substanzen können gleichzeitig behandelt werden, wodurch die Dauer der Analyse verkürzt wird; zuerst gehe ich zu den Sesquioxyden über (A). Dies ist die zweite gestellte Aufgabe:

2. Die Thonerde und die ihr isomorphen Basen (einschliesslich die Oxyde des Mangans) zu trennen.

In dem Gemenge (A) sind Thonerde und Eisenoxyd in issig starker Salpetersäure in der Wärme löslich; das Manganperoxyd ist unlöslich. Die Digestion wird so lange fortgetzt, bis das Mangan mit rein schwarzer Farbe zurückbleibt. ährend des Versuchs kann sich die Salpetersäure ohne Nacheil concentriren, man sieht keine Entwicklung von Gasblasen, lche auf eine Lösung des Mangans hindeuteten. Die Spuren, lche die Salpetersäure davon aufnehmen kann, mögen von ıer vorhergegangenen Reduction einer kleinen Menge Superyd in rothes Oxyd herrühren, welche sich in Berührung mit lpetersäure in Superoxyd und salpetersaures Oxydulsalz verındelt.

Das nicht gelöste Superoxyd wäscht man aus, sammelt die aschwässer und verdampft sie, nämlich die salpetersauren Salze s Eisens und der Thonerde, in einem tarirten Platintiegel. ın glüht stark und wägt das Oxydgemenge (a).

Eben so glüht man das Manganhyperoxyd (ich nehme an, ıss es allein sei, und zur Analyse z. B. kein Silicat gedient ıbe) und wägt dann. Hierauf löst man es in derselben Schale, elche man mit einem Trichter bedeckt, mittelst schwacher chwefelsäure und Oxal-Salpetersäure. Sobald die Entwicklung ɔn Kohlensäure aufgehört hat, verdampft man, bis sich keine ämpfe der überschüssigen Schwefelsäure mehr bilden, erhitzt ierauf gelind über einer Alkohollampe und wägt. Aus dem ewicht des schwefelsauren Manganoxyduls berechnet man das)xydul; das Gewicht des Manganoxydoxyduls dient zur Controle, ıöthigenfalls könnte man sich damit begnügen, wenn wenig langan vorhanden ist.

Das gewogene Gemenge (a) enthält Thonerde, Eisen und isweilen Spuren von Mangan; somit ist die Aufgabe gestellt:

1. Thonerde von Eisen zu trennen, selbst wenn dieses Spuren von Mangan enthielte.
2. Mangan von Eisen zu scheiden.

1. In dem ersten Falle kann vielleicht das Verfahren von ivot (*Ann. de chim. et de phys. 3. Ser. XXX.*)*), welches

*) Dies. Journ. LI, 338.

allen Anforderungen einer guten analytischen Methode genügt, befolgt werden; doch glaube ich eine andere, eben so gute anführen zu müssen, welche sich vielleicht mit Vortheil verallgemeinern lässt.

Man nimmt einen kleinen Platinnachen, den man tarirt, nachdem er in eine Röhre oder eine ausgezogene und am offenen Ende mit einem Korkpfropf verschlossene Glaskapsel eingeschlossen worden ist. Hierauf bringt man mittelst eines kleinen Pinsels von Platindraht so viel als möglich von der Substanz (bei einiger Uebung lässt man kaum einige Milligramme zurück) aus dem Platintiegel in den Nachen, erhitzt diesen stark, bringt ihn noch heiss in die Glaskapsel und wägt ihn dann. Man erfährt auf diese Weise das Gewicht der angewendeten Oxyde. Der Nachen wird hierauf auf ein Platinblech gestellt, welches man in eine möglichst enge Porzellanröhre einschiebt und bringt diese in ziemlich schräger Lage in einen kleinen gewöhnlichen Reverberirofen. Dieses Porzellanrohr (welches der Vorsicht wegen mit Tiegelmasse beschlagen wird), geht durch Löcher, welche man in verschiedenen Höhen im Ofen anbringt. Es wird darin dauernd befestigt; so bleibt es lange Zeit unverändert. Der untere Theil des Rohrs reicht bis in den Mittelpunkt eines kleinen tubulirten Ballons, dessen Tubulus nach oben gerichtet ist. Man verbindet alle Theile dieses Apparats, dessen Durchmesser ziemlich klein sind, mit Caoutschoucröhren. Nun leitet man einen Strom Wasserstoffgas hindurch, füllt dann den Ofen anfangs mit einigen Stücken brennender Kohle, später voll Coaks; auf den Ofen setzt man eine Esse von 1 Met. Höhe. Wenn die Röhre gut glüht, ersetzt man den Wasserstoff durch einen raschen Strom Salzsäuregas und lässt diesen bis zum Erkalten des Ganzen fortgehen. Die Salzsäure treibt man nun durch Wasserstoffgas aus, zieht den Nachen heraus, glüht ihn und bringt ihn noch heiss in die Glaskapsel, worin er gewogen wird.

Die Thonerde muss ganz rein weiss sein; sie darf nichts im Wasser Lösliches enthalten. Bisweilen ist sie durch Spuren von Platin aus dem Tiegel etwas graulich gefärbt. Dieser Umstand ändert jedoch nichts im Totalgewicht und kann das Verhältniss des Eisens zur Thonerde, welches man sucht, nur in kaum bemerkbarer Weise verändern.

Um das Eisen, welches als weisses, gut krystallisirtes hlorür in dem untern Theile der Röhre erhalten wurde, aus-ziehen, verbindet man das obere Ende der Röhre mit einer torte, die mit Salzsäure angesäuertes Wasser enthält, so dass n Dampf über das Eisenchlorür leiten kann. Die Retorte er-zt man gelinde so weit, dass die Verdichtung des Wasser-mpfes fast in dem Theile der Röhre erfolgt, wo man das senchlorür*) sich absetzen sah. Den tubulirten Ballon, welcher Recipient dient, kehrt man um, so dass der Tubulus geöffnet ch unten gerichtet ist, um die verdichtete Flüssigkeit in einer rzellanschale zu sammeln. Man lässt so lange Dampf hin-rchgehen, bis nichts mehr mit fortgerissen wird; die Lösung ngt man nun mit etwas Schwefelsäure, verdampft in einem irten Platintiegel, glüht und wägt das erhaltene Eisenoxyd.

Wenn ich weiss, dass die analysirte Substanz kein Mangan thält, so berechne ich das Gewicht des Eisens durch Differenz s dem Gesammtgewicht von Eisen und Thonerde und der in m Nachen zurückgebliebenen Thonerde. Ist aber Mangan neben sen vorhanden, so verflüchtigen sich diese beiden Metalle zu-mmen, die Chlorüre werden mit Schwefelsäure verdampft, durch irkes Glühen in Oxyde verwandelt und gewogen. Zuletzt be-ndelt man sie nach der Methode, welche ich weiterhin be-hreiben werde (s. S. 16).

Das Glühen der Thonerde im offnen Nachen ist bedenklich, nn diese Erde (durch Fällung mit Ammoniak) gelatinös er-lten worden war. Die kleinen Massen, in welchen sich dieses odukt zeigt, ziehen sich plötzlich zusammen, was eine Decre-tation und Fortreissen kleiner Theilchen durch die Gase ver-lasst. Nichts Aehnliches zeigt sich bei der Thonerde, welche rch Glühen der Nitrate erhalten wurde; sie erscheint wie eine frittete, undurchsichtige Substanz.

Ich habe dies auch durch einen Versuch bewiesen, welcher ach der angezeigten Methode ausgeführt wurde.

---

*) Man kann alle Theile dieses Apparats so einrichten, dass man lles, was darin vorgeht, sehen kann, die Bildung metallischer Dämpfe, hre Verdichtung zu Nadeln etc.

Eisenoxyd, aus sublimirtem Chlorür erhalten*)	1162
Geglühte Thonerde	432
	1594

Das in Wasserstoff geglühte Gemenge wog 1244,2
Nach dem Einleiten von Salzsäure blieben 433

	Angew.	Erhalten.
Eisenoxyd	1162	1161,2
Thonerde	432	433,0
	1594	1594,2

2. *Trennung des Eisens von Mangan.* Diese beiden Oxyde sind durch Schwefelsäure und Oxalsalpetersäure in den Zustand des Sulfats übergeführt worden; man verdampft in einem tarirten Platintiegel, verjagt die überschüssige Schwefelsäure, oxydirt das Eisen mit einigen Tropfen Salpetersäure und glüht es bei einer wenig höhern Temperatur über einer Alkohollampe, deren Flamme man mit dem Boden des Tiegels etwas niederdrückt, damit dieser nicht heisser ist als die Wände. Nach einiger Zeit verliert der Tiegel nicht mehr merklich an Gewicht, und die Substanz, welche man nicht eher der Luft aussetzt, als bis sie nicht mehr heiss ist, ist gleichförmig gefärbt. Man notirt das Gewicht, löst dann mit Wasser das schwefelsaure Manganoxydul auf und glüht das zurückgebliebene Eisenoxyd von Neuem. Die Differenz dieser und der vorigen Wägung giebt das schwefelsaure Manganoxydul. Man kann übrigens, wenn man will, die mit Schwefelsäure etwas angesäuerte Manganoxydullösung verdampfen, gelind glühen und wägen.

Wenn man den Zersetzungspunkt des schwefelsauren Eisens überschritten hatte, so würde es leicht sein, nach Befeuchten der Masse mit Schwefelsäure und Oxalsalpetersäure den Versuch wieder zu beginnen. Diese zweite Operation macht die Methode

---

*) Es schien mir schwierig, nach jedem andern Verfahren reines Eisenoxyd darzustellen. Dieses hält immer, selbst nach dem Schmelzen mit Kali im Silbertiegel, eine merkliche Menge Kieselerde zurück, welche Salzsäuregas leicht nachweist. So gereinigtes Eisenoxyd hinterlässt nach Behandlung mit Salzsäuregas ein kleines weisses Skelett, dessen Zusammensetzung war:

Eisenoxyd	1585,0
Gab einen Rückstand von 27 Kieselerde, 6,2 Thonerde	33,2

sogar noch sicherer in dem Falle, dass wenig Mangan vorhanden ist. Folgender Versuch wurde zur Prüfung der Methode angestellt:

Reines Mangansuperoxyd, welches nach Berechnung und nach dem Versuche gab:

Schwefelsaures Manganoxydul	1281
Clavierdraht, welcher nach dem Versuche gab: Eisenoxyd	491
	1772

Die Metalle, in schwefelsaures Mangan und in Eisenoxyd umgewandelt, wogen 1770

Nach dem Auszug mit Wasser blieb Eisenoxyd	494
Schwefelsaures Mangan, verdampft und gelind geglüht, wog	1275
	1769

Das Eisenoxyd gab mit Natron keine grüne Färbung, das Mangan enthielt keine Spur von Eisen.

Trennung der Magnesia im Gemenge von den Alkalien. Alle diese Basen werden als Nitrate angenommen. Als solche finden sie sich in der Lösung (B), welche nun zu untersuchen ist.

Mit den Waschwässern erlangt das Volumen dieser Flüssigkeit leicht 3—4 Deciliter; das Volumen darf nicht geringer sein, weil der Kalk von Magnesia in verdünnten Lösungen getrennt werden muss. Man behandelt das Gemenge kalt mit krystallisirtem oxalsauren Ammoniak in geringem Ueberschuss (angenommen, dass Baryt und Strontian, welche ebenfalls gefällt werden, nicht zugegen seien, fällt nur Kalk); nach 7 bis 8 Stunden ist die Fällung vollständig.

Die filtrirte Lösung wird verdampft und in einer Platinschale bis zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze mässig erhitzt. Will man rascher verfahren, so bedeckt man die Schale mit einem Trichter. Sobald nur noch die ganz oder fast feuerbeständigen Nitrate zurückgeblieben sind, setzt man ein wenig Wasser und dann etwas überschüssige krystallisirte reine Oxalsäure zu. Während der Verdampfung entwickelt sich Salpetersäure und zuletzt sublimirt an den kalten Wänden der Schale Oxalsäure; die oxalsauren Salze zersetzt man durch Glühen und trennt die kohlensaure Magnesia oder die Magnesia durch kochendes Wasser.

Nach der Wägung der Magnesia löst man sie heiss mit etwas concentrirtem salpetersauren Ammoniak. Man findet dann die Spuren Mangan wieder, welche bei der Magnesia zurückgeblieben sind, und die gewogen werden, wenn sie nicht zu vernachlässigen sind.

Als Beispiel für die Anwendung der Methoden führe ich im Folgenden die Analyse natürlicher oder künstlicher Silikate an.

§. V. Analyse von Silikaten.

In Säuren lösliche Silikate. Vollständig löslich in Säuren sind nur die Silikate, welche die Kieselsäure als Gallerte zurücklassen. Die pulverförmige, nach langer Digestion getrennte Kieselsäure gewährt keine Garantie der Reinheit, sie hält oft fremde Substanzen zurück, oder kann davon zurückhalten, ohne dass man es wahrnimmt. Dergleichen Mineralien lassen sich auf die im Folgenden für die unlöslichen bezeichnete Weise behandeln.

Viele wasserfreie Silikate werden nach dem Glühen durch Säuren zersetzt, mit Hinterlassung von Gallerte. Es ist zweckmässig, diesen Versuch in einem tarirten Platingefäss zu machen, um das Gewicht vor und nachher zu bestimmen. Enthält die Substanz Eisen und Mangan, so ist es besser, sie in ein Schiffchen zu bringen und im Wasserstoffstrome zu glühen. Der Gewichtsverlust giebt den Oxydationszustand der Metalle an. Die Sesquioxyde und in gewissen Fällen die Protoxyde können reducirt werden. So verliert in den grünen Epidoten, in dem Mangan-Epidot von Saint-Marcel das Eisen seinen ganzen Sauerstoff und das Mangan reducirt sich zu Manganoxydul. Im Mangan-Epidot sind diese beiden Metalle als Sesquioxyde vorhanden; berechnet man aus der Analyse, wie viel sie unter dieser Voraussetzung im Wasserstoff an Gewicht verlieren würden, so findet man fast bis auf ein Bruchtheil Milligramm die durch den Versuch gefundene Zahl. Vor dem Glühen sind diese Epidote unzersetzbar, nachher bilden sie mit Salpetersäure Gallerte. Glüht man aber an der Luft, so bilden sich oft magnetische Oxyde, welche die Säuren nicht lösen und die Kieselsäure bleibt hartnäckig gefärbt. Es scheint mir daher nothwendig, jedes Metall- und Kieselsäure enthaltende Mineral nicht eher zu analysiren, bevor nicht seine Reaction in Wasserstoff untersucht worden ist.

In allen Fällen kann ein durch Wasserstoff nicht reducir-
bares Silikat seines ganzen Eisens und Mangans, welches es
nthält, beraubt werden, mittelst hinreichend langer Einwirkung
on Salzsäuregas. Diese Metalle werden verflüchtigt, und dieser
Jmstand giebt die beste und schnellste Methode, Eisen und
langan in den Silikaten direct zu bestimmen, zugleich ergiebt
ie den Oxydationszustand der beiden Metalle. In dem Schiffchen
leiben ausser dem Silikat, Chlorcalcium und Chlormagnesium
urück, welche man durch Wasser entfernen kann, und oft bleibt
er Rückstand noch unter Gallertbildung durch Säuren zersetzbar.
ies zeigte sich am Epidot.

Ich nehme an, dass man ein Silikat von folgender Zusam-
ensetzung zu analysiren habe:

Kieselsäure, Magnesia, Kali,
Thonerde, Kalk, Natron,
Eisen, Lithion.
Mangan.

1. Die gröblich gepulverte Substanz wird mit Wasser be-
uchtet und mit Salpetersäure digerirt. Man muss dabei be-
ändig umrühren, um zu verhüten, dass das Pulver Klumpen
ldet. (Die Platinschale, deren ich mich bediene, hat einen Aus-
ss und flachen Boden, man kann sie mit einem runden Platin-
ech bedecken. Das Ganze ist genau tarirt, so dass man seine
ıbstanz darin wägen kann.)

2. Man dampft zur Trockne und erhitzt die Nitrate und
e Kieselsäure unter den schon früher angegebenen Vorsichts-
assregeln, bis die Entwicklung der salpetrigen Dämpfe aufhört.
Venn das Silikat Mangan enthält, so erhitzt man langsamer und
irt damit auf, wenn die schwarze Färbung gleichförmig ist;
ıthält es nur Eisen und Thonerde, so muss die Farbe ocker-
ıth sein. In allen Fällen muss die Substanz getrocknet und
kleine harte und compacte Massen zertheilt sein.

3. Man befeuchtet nun mit salpetersaurem Ammoniak, indem
an genau die früher gegebenen Vorschriften befolgt; die An-
esenheit der Kieselsäure ändert nichts in der Methode und
m Gange der Analyse.

4. Ich decantire die Lösung, welche die Alkalien enthält;
thigenfalls wende ich auch ein kleines Filter an. In diesem
lle spült man das, was auf dem Filter geblieben war, in

eine Schale. Dasselbe Filter kann man übrigens während des ganzen ersten Theils des Versuchs benutzen. (Die Flüssigkeit, welche die Alkalien und die Magnesia enthält, kann in ein Gefäss filtrirt werden, dessen Anwendung ich empfehle; es ist ein Bauch einer am Niveau des Halses abgesprengten Retorte. Den Rand dieses Gefässes erweicht man an einem Punkte über der Schmelzlampe und bildet einen *Ausguss*. Diese Retortenbäuche ertragen die Temperatur des Sandbades, die Verdampfung geschieht sehr rasch und wegen ihrer engen Oeffnung können sie mit einem Platinblech bedeckt werden; dies verhindert Verluste während der Zersetzung der Ammoniaksalze, welche in diesen Gefässen oft erfolgt). Man wäscht die Oxyde und die Kieselsäure mit der bezeichneten Vorsicht und von jetzt an theilt sich die Analyse in zwei Theile, welche man gleichzeitig ausführen kann.

5. Man behandelt die Kieselsäure und die in der Schale gebliebenen Oxyde mit Salpetersäure: man entfernt so die Metalloxyde, ausser dem Mangansuperoxyd, welches die Kieselsäure rein schwarz färben muss. Ist kein Mangan vorhanden, so bleibt die Kieselsäure mit ihrem gewöhnlichen Ansehen und vollkommen weiss zurück. Man decantirt durch das schon benutzte Filter.

6. Die salpetersauren Salze von Thonerde und Eisen verdampft man und behandelt sie nach dem angegebenen Verfahren oder nach dem von Rivot.

7. Mangan und Kieselsäure trennt man mittelst Schwefelsäure und Oxalsalpetersäure; man decantirt über dasselbe Filter. Das schwefelsaure Mangan wird verdampft und gewogen.

8. Die in der Schale zurückgebliebene Kieselsäure wird geglüht und gewogen, man vereinigt damit die vielleicht auf dem Filter, das man besonders verbrennt, zurückgebliebene Substanz.

9. Die Alkalien und die Magnesia enthalten salpetersaures Ammoniak, aber die Lösung ist vollkommen neutral, weshalb oxalsaures Ammoniak Kalk und Magnesia mit grosser Genauigkeit daraus trennt. Wenn man die kleinste Menge Kalk, welche in der Substanz enthalten sein kann, kennt, so wägt man eine äquivalente Menge oxalsaures Ammoniak ab, welche man in festem Zustande in die kalte Lösung bringt. Der Rest der Fällung geschieht mit einer möglichst concentrirten Lösung von oxalsaurem Ammoniak. Man decantirt und sammelt den Kalk

ıf einem Filter. Bisweilen bleibt etwas oxalsaurer Kalk am efäss hängen, da wo er sich gebildet hat; man löst ihn in nigen Tropfen Salpetersäure, welche man in dem zum Glühen es Kalks bestimmten Gefässe verdampft. Es ist räthlich, einen ıhr kleinen Tiegel anzuwenden, in welchen man das oxalsaure ılz sammt Filter noch etwas feucht einträgt. Man bedeckt den iegel, trocknet und glüht ihn gelind und zuletzt sehr stark, ıne dass man nöthig hat, ihn zu öffnen. Die Kohlensäure, elche sich entwickelt, verbrennt das Filter, sobald nur einige ecigramm Kalk da sind.

10. Die filtrirte Flüssigkeit, welche die Magnesia und die lkalien enthält, kann verdampft und sogar geglüht werden (fast s 250°) in einem Retortenbauch, welchen man mit einem Planblech bedeckt, wenn man ein Verspritzen der Masse berchten kann. Dieses Glühen kann eben so in der mit einem richter bedeckten Platinschale geschehen; man behandelt endlich it Oxalsäure und trennt die Alkalien und die Magnesia durch eisses Wasser (pag. 17).

11. Kali, Natron und Lithion werden wie gewöhnlich durch latinchlorid getrennt.

§. VI. Zersetzungsmethode für in Säuren unlösliche Silikate.

Die bis jetzt gebräuchliche Methode der Analyse alkalihalger Silikate erfordert zwei verschiedene Aufschliessungen; die ne mit kohlensaurem Natron, die andere mit Flusssäure, zwei ubstanzen, deren Reinheit schwierig zu prüfen ist.

In der Zersetzung mittelst kohlensauren Natrons schmilzt ıan eine aufbrausende Substanz, welche in dem Tiegel leicht bersteigt und deshalb leicht Verluste veranlasst. Bei der Zertzung durch Flusssäure erhält man ein Gemenge von schweılsauren Salzen und einen Kieselsäure-Rückstand, in welchem ıan nicht selten einen Theil des Alkalis im Zustande basischen launs oder selbst als Fluorsilikat zurücklässt. Man vermeidet iesen Fehler nur durch Vermehrung der Schwefelsäure und etzt dann eine entsprechende Menge essigsauren Baryt zu, für essen Reinheit es keine Garantie giebt.

In gleicher Weise bedient man sich des kohlensauren Baryts; ich finde, dass man viel mehr davon anwendet, als nöthig ist, und dass das drei- oder vierfache Gewicht desselben bei nothwendig anzuwendenden hohen Temperaturen ein bedenkliches Verhältniss bildet. Mit einem solchen Ueberschuss wird durch entstandenen kaustischen Baryt Kali verjagt und verflüchtigt sich merklich. Man muss, um diese Verflüchtigung des Kalis schon bei niedriger Temperatur zu verhüten, es an eine fixe Säure binden. Ein solcher Ueberschuss von Baryt ist aber nicht nothwendig; mit 0,8 kohlensaurem Baryt auf 1 Orthoklas erhält man bei einer wenig hohen Temperatur eine glasige, durchsichtige und zersetzbare Masse.

Aber die Trennung des Baryts hat solche Schwierigkeiten, dass ich es vorziehe, statt desselben Kalk zur Zersetzung anzuwenden, selbst wenn die Substanz schon davon enthält. Nach der Methode, welche ich vorschlage, analysirt man ein Silikat in einer einzigen Operation, indem man eine fremde Substanz zusetzt und zwar in gewogener Menge und unter zwei Formen*), und die Vergleichung der beiden Gewichte genügt zur Nachweisung der Reinheit dieser fremden Substanz. Der Kalk macht, im geringsten Gewicht zugesetzt, die unzersetzbaren Substanzen sehr leicht löslich und bei niederer Temperatur schmelzbar; derselbe ist die einzige Substanz unter denen, welche man anwenden könnte, die sich leicht absolut rein darstellen lässt. Am Ende dieser Abhandlung werde ich die Methode, ihn darzustellen, angeben.

In kleiner Menge angewendet giebt der Kalk mit Kieselsäure oder Thonerde enthaltenden Substanzen ein schmelzbares, vollkommen klares und durchscheinendes Glas, wenn keine färbenden Metalloxyde vorhanden sind. Seine Schmelzung ist eben so ruhig, als die des gewöhnlichen Glases, weil sich vor und nach

---

*) Bei der Aufschliessung wägt man den Kalk anfangs als kohlensaures Salz, dann als Aetzkalk. Die Differenz zwischen den beiden Gewichten muss genau $^{22}/_{50}$ vom Gewicht des kohlensauren Kalks sein. Das Aequivalent der Magnesia, der einzigen Substanz, welche man als Verunreinigung fürchten kann, ist zu verschieden von dem des Kalks, als dass diese Probe entscheidend wäre.

der Bildung kein Gas entwickelt. Wegen dieser Eigenschaft kann man 2 bis 3 Grm. des Silikats in einem Tiegel, kleiner als ein Fingerhut, selbst sehr leicht über der Lampe aufschliessen.

Die Genauigkeit endlich, mit welcher der Kalk sich wägen lässt, ist so gross, dass man die einer Substanz zugesetzte Menge fast bis auf 1 Milligramm wieder finden und demnach dies Element auch in den Substanzen, welche ihn von Natur enthalten, genau bestimmen kann. Ich habe gesagt, dass eine kleine Menge einem Silikate zugesetzter Substanz es in Säuren löslich macht, nichts destoweniger aber die Alkalien im Zustande der Verbindung mit Kieselsäure liesse, somit also ihrer Feuerbeständigkeit nicht schade. Ich kann direct beweisen, dass die Alkalien sich unter diesen Umständen nicht verflüchtigen.

Ich nahm:

Kali und Natron haltigen Orthoklas	2026,5
Kohlensauren Kalk 1025, welcher gab: Kalk	574,0
	2600,5

Das aus diesem Gemenge entstandene Glas wurde geglüht, dann geschmolzen; es wog noch 2600,5.

Hierauf setzte ich es sammt dem Platintiegel in zwei andere Tiegel von Platin; das Ganze wurde in einen guten Thontiegel eingesetzt und auf die von mir früher beschriebene Art*) bei solcher Temperatur geglüht, dass der Thontiegel flüssig wurde und die beiden äussern Platintiegel geschmolzen waren. Nur der innere Tiegel war kaum angegriffen; er enthielt das Glas, dessen Gewicht noch 2600,5 betrug.

Ich verfahre bei dieser Aufschliessung durch Kalk in folgender Weise: Das Silikat wird auf dem Stahlambos gröblich gepulvert, der feine Staub wird durch ein seidnes Sieb abgesiebt und dann mit wenig sehr verdünnter Salpetersäure behandelt, hierauf gewaschen und getrocknet. Die geglühte Substanz (um den Wasserverlust zu bestimmen) wird in einen *sehr kleinen* tarirten Platintiegel gebracht, von 5—6 Grm. Gewicht und gross genug, um 2—3 Grm. Substanz zu fassen. Auf diese Substanz schütte ich gepulverten kohlensauren Kalk und wäge, nachdem einige Zeit nicht über 200° erhitzt worden ist. Man mischt nun

---

*) Dies. Journ. LVIII, 319.

mit bekannten Vorsichtsmassregeln. Diese ganze Operation darf keinen Gewichtsverlust des Gemenges verursachen, im Gegentheil muss auf der Waage wegen der Absorption von hygroskopischem Wasser eine geringe Zunahme stattgefunden haben. Ich glühe den Kalk bei der Hitze einer Lampe mit doppeltem Luftzug, schmelze das Glas, indem ich unter die Lampe ein Löthrohr mit weiter Mündung leite, die mit dem Blasebalge einer Schmelzlampe in Verbindung steht. Die geschmolzene Substanz muss klar sein und alle Zeichen einer durch vollkommene Flüssigkeit erzeugten Homogenität besitzen; sie muss dasselbe Gewicht haben, wie das gänzlich *gefrittete* Gemenge und dies Gewicht muss absolute Reinheit des Kalks zu erkennen geben. Wenn man Silikate mit veränderlichen Metalloxyden schmilzt, so findet man im Allgemeinen, dass diese Veränderlichkeit in der so beschränkten Atmosphäre der kleinen von mir angewendeten Tiegel ausserordentlich gering ist. Sie kann aber mit der Waage ganz genau nachgewiesen werden, indem man das wirkliche Gewicht des Glases mit der Zahl vergleicht, welche man erhält, indem man zu dem Gewicht der angewendeten Substanz das Gewicht des *berechneten* Kalks hinzurechnet. Es ist wesentlich, dieses Element zu bestimmen, zunächst um den Oxydationszustand der Metalle in der ursprünglichen Substanz später bestimmen zu können, dann auch um die Menge Kalk genau kennen zu lernen, welche der zersetzten Substanz zugesetzt worden ist.

Man trennt hierauf das Glas vom Platintiegel. Man pulverisirt gröblich in einem Achatmörser. Wenn die Masse vollkommen homogen ist, kann ein sehr kleiner Verlust nicht schaden.

Diese kleine mechanische Operation würde vermieden werden können, denn das Glas würde sich bis ins Innere zersetzen. Aber man würde demselben Uebelstand begegnen, welchen man so oft in den Aufschliessungen mittelst kohlensauren Natrons antrifft. Die Lösung verlangt anstatt einiger Minuten mehrere Stunden. Wenn die Gläser pulverisirt sind, wird die Lösung in weniger als zehn Minuten in Berührung mit Salpetersäure, welche man beständig umrührt, fest durch die als vollkommen klare und farblose Gallerte ausgeschiedene Kieselsäure.

Man kann die Analyse mit dem Ganzen oder nur mit einem

Theile des Glases ausführen, welches sich in hinreichend grosser Menge darstellen lässt, dass sie für mehrere Versuche ausreicht.

In einigen Fällen bediene ich mich folgender Mengen von Kalk:

	Menge des Kalks auf 1.	Menge d. kohlens. Kalks für 1.
Feldspath, Porphyr etc.	0,15 bis 0,2	0,3 bis 0,4
Den Feldspäthen ähnliche Mineralien	0,23	0,4
Thonerde-Silikate (Disthen etc.)	0,3 bis 0,4	0,5 bis 0,7
Korund etc.	0,4 bis 0,5	0,8 bis 1

Je grösser die Menge des Kalks ist, desto grössere Hitze ist zur Schmelzung und Erzeugung eines homogenen Glases erforderlich.

Wenn man durch Salzsäuregas (wie S. 19 angegeben) Eisen, Mangan und, wie ich später zeigen werde, auch andere Metalle, welche die Silikate enthalten, entfernen will, so muss man diese Behandlung noch vor der Zersetzung mit Kalk vornehmen. Man sammelt die Metallchlorüre in einer Porzellanschale, wäscht die in dem Schiffchen zurückgebliebene kieselsäurehaltige Substanz, nachdem sie gewogen worden ist, durch Decantation aus, und verdampft die ganze Menge der Chlorüre mit überschüssiger Salpetersäure in derselben Porzellanschale; man glüht die Nitrate etwas etc. und analysirt nach dem schon beschriebenen Verfahren. Man findet alles darin ausser der Kieselsäure und Thonerde.

Die in dem Schiffchen zurückgebliebene unlösliche Substanz, welche gewöhnlich zusammengeballt, obwohl sehr porös ist, wägt man und untersucht, ob sie zersetzbar ist. Wenn sie es nicht ist, schmilzt man das Ganze oder einen Theil mit Kalk. Sie enthält alle Kieselsäure und Thonerde mit Kalk, Magnesia, Alkalien etc., aber man findet keine Spur von Eisen oder Mangan darin.

Schliesslich habe ich noch einige Worte über die Darstellung der von mir angewendeten Reagentien zu erwähnen.

Salpetersäure. Käufliche, zwei Mal destillirte Säure, nach sehr langer Digestion mit einem Gemenge der Lösungen von salpetersaurem Baryt und Silber.

Salpetersaures Ammoniak. Reine Salpetersäure und destillirtes Ammoniak; dieses in kaum wahrnehmbarem Ueberschuss; man lässt krystallisiren.

Oxalsäure. Kandiszucker, in Wasser gelöst, welches einige Tropfen *reiner* Oxalsäure enthält; die filtrirte und etwas eingedampfte Lösung wird mit Salpetersäure in Platingefässen behandelt.

Oxalsaures Ammoniak. So bereitete Oxalsäure und destillirtes Ammoniak.

Käufliche Schwefelsäure. Mit etwas schwefelsaurem Ammoniak destillirt.

Salzsäuregas. In eine grosse tubulirte Flasche bringt man geschmolzenes Kochsalz, dann concentrirte käufliche Salzsäure, womit die Flasche bis zur Hälfte gefüllt wird. Durch den Tubulus zieht eine Trichterröhre, welche an ihrem untern Theile ausgezogen und aufwärts gebogen ist und durch welche Schwefelsäure eingegossen wird. Das Gas wird in einer Woulf'schen Flasche, welche Wasser enthält, gewaschen und durch Schwefelsäure fast getrocknet. Es wird durch eine lange Caoutschoucröhre in die Porzellanröhre geleitet, was den Apparat sehr bequem macht. Wenn man die ersten Portionen Schwefelsäure zusetzt, erfolgt eine starke Entwicklung von Gas, welches der käuflichen Salzsäure entrissen wird und zum Austreiben der Luft aus dem Apparate dient. Nach und nach zersetzt sich auch das Kochsalz selbst bei gewöhnlicher Temperatur, und von diesem Augenblicke an lässt sich der Gasstrom leicht wie ein Kohlensäurestrom behandeln.

Kalk zu Aufschliessungen. Man löst weissen Marmor in Salpetersäure, dampft zur Trockne und glüht in einer Platinschale, bis ein wenig salpetersaurer Kalk zersetzt und auf der Oberfläche kaustischer Kalk gebildet ist, löst in destillirtem Wasser und erhitzt die trübe Lösung einige Zeit bis zum Sieden. Man filtrirt und giesst die kalte Lösung in concentrirtes und überschüssiges kohlensaures Ammoniak. Man decantirt und wäscht auf einem mit Baumwolle verstopften Trichter lange aus. Wenn im Kalk salpetersaures Ammoniak zurückbliebe, so würde sich während des Trocknens oder beim Beginn des Glühens salpetersaurer Kalk bilden, und der Gewichtsverlust dieses

kohlensauren Kalks beim Glühen würde ein falsches Resultat geben.

Die von mir aufgestellten Methoden werden täglich von meinen Schülern im Laboratorium der École Normale angewendet.

II.
Ueber das muthmasslich neue Metall Aridium.

Von

Bahr.

(Mitgetheilt der Schwedischen Akademie durch Herrn L. Svanberg)
(*Öfvers. of Vet. Akadem. Förhandl.* 1852, *p.* 161.)

Vor einigen Jahren machte Ullgren einen Aufsatz über ein im Chromeisenstein von Röras gefundenes neues Metall „Aridium" bekannt, worüber seit der Zeit keine weiteren Versuche mitgetheilt worden sind. Bahr hat nun genau nach den Vorschriften Ullgren's die Versuche des Letztern zur Darstellung des neuen Metalls wiederholt und theilt darüber Folgendes mit.

Ich bediente mich zur Darstellung des neuen Metalls desselben norwegischen Chromeisens wie Ullgren und wahrscheinlich sogar einer Stufe aus demselben Erzhaufen. Fein pulverisirt, aber nicht geschlämmt, behandelte ich das Mineral mit ziemlich starker Salzsäure und trennte die Lösung vom Rückstand. Nach Entfernung der Kieselsäure leitete ich schweflige Säure in die Lösung, übersättigte hierauf mit Schwefelwasserstoff und liess die Flasche mit der Lösung einen Tag verschlossen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich ein wenig Schwefelarsenik und eine Spur Schwefelblei ausgeschieden, die Lösung war grün von Chromoxyd gefärbt. So giebt auch schon Ullgren an, um die allgemein verbreitete Ansicht von der Unangreifbarkeit des Chromeisensteins durch Säuren zu widerlegen. Ich bin jedoch über die Quelle des Chromgehalts der Lösung anderer Ansicht und glaube, dass derselbe nach dem gelben Anflug an

den Erzstufen zu urtheilen von basischen, mit Chrom verunreinigten Salzen herrührt, die bei der Verwitterung des Minerals entstanden. Man kann auch mit sehr verdünnter Salzsäure ein wenig Chrom aus dem Mineral ausziehen und zugleich Eisenoxyd, aber nie eine Spur Eisenoxydul, welches selbst nach der Behandlung des Erzes mit concentrirter Salzsäure wahrscheinlich nur von Magneteisenstein herrührt.

Die eben erwähnte Lösung, mit Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wurde dann mit Salzsäure bis eben zur schwach sauren Reaction versetzt, wobei ein wenig Schwefelnickel (zinkhaltig) sich ausschied. Die Flüssigkeit aber enthielt noch viel Schwefelnickel gelöst, denn auf nassem Wege bereitet ist dieses durch Salzsäure sehr merklich zersetzbar und wenn man noch so vorsichtig, wie ich es that, verfährt. Darum mag auch Ullgren die keineswegs unmerkliche Quantität Nickel, die im norwegischen Chromeisenstein enthalten ist, entgangen sein. Der lichtgelbe unbedeutende Rückstand mag vielleicht das Schwefelarsenik gewesen sein.

Nach Abdunstung des Schwefelwasserstoffs oxydirte ich durch etwas Salzsäure und chlorsaures Kali das Eisen in der Lösung, fällte durch Ammoniak Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd und das muthmassliche Aridoxyd und fand in dem Filtrat eine Spur Nickel und Kalk und Magnesia, aber von letzteren weniger als zu vermuthen war. Aus dem etwas ausgewaschenen Niederschlag zog heisses Kali nicht sehr viel Thonerde aus, das Uebrige davon wurde nach dem Auswaschen mit kohlensaurem Kali und Salpeter fein gemischt und eine ziemliche Zeit lang fast bis zur Weissgluth erhitzt. Wasser zog aus der geschmolzenen Masse Chromsäure und Thonerde aus und als der unlösliche Rückstand in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt war, enthielt das Filtrat anscheinend mehr Talkerde als früher und Kali zog aus dem Ammoniak-Niederschlag noch reichlich Thonerde aus.

Der in Kali unlösliche Rückstand, welcher Eisenoxyd, Aridoxyd und etwa Spuren von Kalk, Magnesia, Nickel etc. enthalten musste, wurde in möglichst wenig Salzsäure gelöst und mit kohlensaurem Baryt behandelt. Das Filtrat enthielt Nickel und etwas Magnesia, keinen Kalk. Der Niederschlag wurde sorg-

fältigst ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst, die Lösung vom überschüssigen Baryt befreit und mit Ammoniak gefällt, welche Fällung nun nur Eisen- und Aridoxyd enthalten musste. Sie bildete eine gelbbraune Masse ohne glasigen Bruch, die vor dem Löthrohr Eisen- aber keine Chromreaction zeigte. Indessen wurde Sicherheits halber das Pulver nochmals mit kohlensaurem Kali und Salpeter geschmolzen bei möglichst hoher Temperatur, und nun zog Wasser aus der geschmolzenen Masse Chromsäure, aber keine Spur Thonerde aus, auch war im Rückstand nichts davon enthalten und Eisen- und Aridoxyd waren endlich frei von fremden Beimengungen.

Ich habe schon bemerkt, dass bei neuen Schmelzungen des Oxydpulvers mit kohlensaurem Kali und Salpeter immer wieder Chromsäure ausziehbar war, während das Pulver vor dem Löthrohr keine Chromreaction zeigte, indem die Eisenreaction letztere verdeckte. Es scheint demnach das Chrom aus andern Oxyden äusserst schwer durch Kali entfernbar zu sein und obwohl Ullgren es durch Schmelzen mit chlorsaurem Kali versucht hat, so bin ich doch darin von ihm abgewichen, weil ich wegen der zu leichten Zersetzbarkeit der Chlorsäure und der Einhüllung von Oxydtheilchen im schmelzenden Chlorkalium weniger Wirkung erwartete, als von dem bei hoher Temperatur gebildeten Kali.

Diese Abweichung aber mag gerade erklären, warum die nun bewirkte Fällung des Aridiumoxyds alle Charaktere des gewöhnlichen Eisenoxyds an sich trug, ausser dass das getrocknete Hydrat mehr erdig oder pulvrig, mehr gelbbraun erschien. Auch erklärt sich daraus die citronengelbe Farbe der salzsauren Aridlösung und ihr Unvermögen, zu krystallisiren. Ich habe mich nämlich überzeugt, dass reine Eisenchloridlösung mit sehr wenig Chromoxyd versetzt, sich genau eben so verhält.

Die nunmehr von Chromoxyd und Thonerde völlig befreite Substanz wurde nach Ullgren's Vorschrift in möglichst wenig Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Alkohol und ihrem sechsfachen Volum Aether vermischt und letzterer nach einiger Zeit erneuert. Die ätherhaltige Flüssigkeit wurde durch Abdunsten von Aether befreit und hierbei schieden sich Flocken von Kieselsäure aus, die vor dem Löthrohr mit überschüssigem kohlen-

sauren Natron ein opakes Glas gab. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, dass bei der Concentration der Lösung etwas schwefelsaures Chromoxyd unlöslich geworden und der Kieselsäure sich beigemischt hatte.

Die concentrirte Aridoxydlösung wurde nun unter den Exsiccator gestellt und lieferte nach einigen Tagen kleine warzenförmige Krystallgruppen, die mit Weingeist gewaschen, das schwefelsaure Aridoxyd darstellten.

Aus der rückständigen schwefelsauren Eisenoxydlösung hatte sich ein geringer weisser Niederschlag ausgesondert, der sich in nicht zu wenig Wasser auflöste und sich als Gyps auswies.

Mittelst Weinsäure und Magnesiasalz konnte in der schwefelsauren Eisenoxydlösung keine Phosphorsäure aufgefunden werden und daher untersuchte ich auf eine sonst nicht empfehlenswerthe Weise die Lösung auf Anwesenheit anderer nicht dreiatomiger Basen. Sie wurde nämlich zur Trockne gedampft und ein wenig Schwefelsäure abgeraucht. Der Rückstand löste sich völlig in Wasser und diese Lösung sehr verdünnt wurde so lange gekocht, bis nichts mehr sich ausschied. Dies öfters wiederholt erhielt ich das basisch-schwefelsaure Eisenoxyd von der bekannten hochgelben Farbe.

Aus der davon abfiltrirten Lösung fällte Ammoniak wenige Flocken Eisenoxyds, und Oxalsäure brachte darin eine fast unmerkliche Trübung hervor, aber Schwefelwasserstoff zeigte kein Nickel an.

Die alkalische Lösung der Thonerde und des Chromoxyds, die beide vereinigt waren, sättigte ich mit Salzsäure und erhielt bei Zusatz von Weinsäure, Talkerdesalz und Ammoniak einen reichlichen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Das erhaltene schwefels. Aridoxyd bestand unter 150-facher Vergrösserung aus strahlenförmig um einen Mittelpunkt zusammengruppirter Krystallnadeln, ähnlich Stilbit. Aber eben so zeigte sich das schwefelsaure Eisenoxyd, von welchem durch Aether das Aridoxydsalz getrennt war, nachdem es mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt im Exsiccator einige Tage gestanden hatte. Und dasselbe Ansehen bot geflissentlich rein bereitetes Eisenoxydsalz dar.

Daraus würde zunächst folgen, dass schwefelsaures Arid- und Eisenoxyd isomorph seien. Ich löste nun das schwefelsaure Aridoxyd in Wasser, fällte mit Ammoniak, trocknete und glühte. Das Produkt war ein rothes Pulver wie Eisenoxyd. Die Menge aus 183 Grm. Chromeisenstein betrug nur 0,0205 Grm. Hiermit wurden folgende Versuche angestellt:

Ein Theil mit Soda vor dem Löthrohr reducirt, lieferte glänzende Metallflittern, die ein wenig magnetisch waren. Auf der Kohle ein sehr geringer weisser Beschlag, nicht weiter untersuchbar. Ein anderer Theil wurde auf einem Uhrglas in concentrirter Salzsäure gelöst und mit Weingeist versetzt; es entstand keine grüne Färbung. Der letzte Antheil des Aridoxyds wurde mit etwas Zuckerkohle, Schwefel und kohlensaurem Natron im Porzellantiegel geglüht, das Geschmolzene in Wasser gelöst und filtrirt. Die Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Alaunlösung versetzt, dann durch Ammoniak gefällt, gab eine phosphorhaltige Thonerde, während der Alaun frei von Phosphorsäure war. Die vom krystallisirten schwefelsauren Aridoxyd abgegossene Schwefelsäure und der Weingeist, die zur Abscheidung gedient hatten, gaben auf dieselbe Weise, wie oben erwähnt, behandelt, merkliche Mengen Phosphorsäure.

Das von mir gefundene *Aridiumoxyd* erwies sich demnach als *phosphorsäurehaltiges Eisenoxyd.* Die Phosphorsäure war wahrscheinlich als Kalksalz dem Eisenoxyd gefolgt, worauf die Anwesenheit des Gypses (s. oben) hinweist.

Ich hätte nun freilich das rückständige Schwefeleisen untersuchen sollen, um die Uebereinstimmung in der Reaction zu bewahrheiten; aber ich habe es für überflüssig gehalten, da Ullgren's Reactionen auf Aridium von denen auf Eisen gar keinen so charakterischen Unterschied angeben, eine einzige ausgenommen.

Das Gewicht, welches Ullgren auf die abweichenden Farbeschattirungen legt, hat keine besondere Bedeutung, da vieles subjectiv dabei ist und überdies bekanntlich je nach den Umständen, unter denen gefällt wird, ob aus saurer oder concentrirter Lösung etc., die Farbe desselben Körpers oft Abweichendes zeigt. Auch die rothe Farbe mit Schwefelcyankalium hielt sich in meinen Versuchen eben so in der Aridoxydlösung wie in der Eisenoxydlösung.

Nur eine einzige Reaction Ullgren's kommt dem Eisen nicht zu, nämlich vor dem Löthrohr auf Kohle nicht reducirt zu werden. Diese schien allerdings unerklärlich und ich habe sie bisher nicht berührt.

Dass aber Aridium nicht als gegossener Regulus im Kohlentiegel erhalten werden konnte, scheint mir, wenn eine Muthmassung erlaubt ist, nicht so unerklärlich; denn unter den Umständen, unter denen Ullgren die Reduction bewerkstelligte, ist es wahrscheinlich, dass ein nicht schmelzbares Polycarburet sich bildete, welches mit Salzsäure keinen gasförmigen Kohlenwasserstoff entwickelte, woher keine Gasentwicklung überhaupt bemerkt werden konnte. Ich betrachte es überhaupt als zweifelhaft, dass dieses Polycarburet (vielleicht eines wie *Stammers* mit 70 p. C. Kohle) als geschmolzener Regulus erhalten werden und dass bei seiner Behandlung mit Säure sich Wasserstoff entwickeln könne.

Aus dem Bisherigen folgt also, dass ein neuer einfacher Stoff mit den Eigenschaften, die ihm Ullgren zutheilt, aus dem Chromeisenstein von Röras nicht dargestellt werden kann und dass das angebliche Aridium aus Eisen mit einem Gehalt von Phosphor und wahrscheinlich etwas Chrom besteht.

III.

Magnus's Gasapparat für organische Analysen.

(Hierzu eine lithographische Tafel.)

Da jetzt ziemlich allgemein Gas in den chemischen Laboratorien angewandt wird, so ist es manchem Leser dieser Zeitschrift vielleicht angenehm, einen Apparat zur Ausführung organischer Analysen kennen zu lernen, den der Prof. Magnus construirt hat. Zwar ist für denselben Zweck bereits von Dr. Sonnenschein Bd. LV, 480 dieses Journals ein Apparat angegeben, indess möchte der folgende vielleicht einige Vortheile

gewähren. Derselbe ist auf Taf. I. abgebildet, wo Fig. 1. die vordere und Fig. 2. die Seitenansicht darstellt.

ab ist eine Röhre von Messing, in welche durch die beiden Hähne a und b das Gas eingeleitet wird. Aus dieser Röhre, welche auf zwei Ständern von Metall cd und ee′ ruht, die auf die hölzernen Brettchen D und E aufgeschraubt und in Fig. 3. in der Seitenansicht dargestellt sind, kann das Gas durch 180 feine Löcher ausströmen, die zwei Linien von einander entfernt, in einer mit der Achse der Röhre Parallelen angebracht sind. Damit die Löcher immer nach oben gewandt bleiben, ist die Röhre bei e mit einem kleinen viereckigen Ansatz versehen, der in den Einschnitt e des Ständers passt. Bei f und h sind schmale Messingstücke in der Form von fg Fig. 2. an der Röhre ab befestigt. Auf diesen ruht der schornsteinartige, viereckige, sich nach oben verjüngende Kasten von schwarzem Eisenblech fghik, in dem sich das Gas mit atmosphärischer Luft mischt, und der oben bei ik durch ein Drahtgewebe geschlossen ist, das, um es leicht erneuen zu können, um zwei eiserne Schienen gewickelt wird, die mittelst Vorreiber befestigt werden. Dieser Kasten ist mit mehreren Scheidewänden lmn versehen, die dazu dienen, ihm eine grössere Festigkeit zu geben. Ausserdem ist an seinen schmalen Seiten ein starker Drath op aufgeniethet, dessen Enden durch die Messingstücke fg und h reichen. Sie sind durchbohrt und werden mittelst keilförmiger Stifte festgehalten. Ohne diese Vorsichtsmassregel hebt sich der Kasten wenn er warm wird an einer oder der andern Ecke und das Drahtgewebe ik bleibt nicht eben.

qr stellt die zu erhitzende Glasröhre vor, welche an der eisernen Stange st aufgehängt ist. Auf diese Stange werden auch die Bleche y gehängt, die dazu dienen, eine Abkühlung durch die äussere Luft zu hindern.

Um die Röhre qr allmählich von einem Ende zum andern erhitzen oder einzelne Stellen derselben heizen zu können, was bei organischen Analysen nothwendig ist, wendet man die Messingstücke xz an, durch welche die Oeffnungen der Röhre ab theilweis verschlossen werden können. Dieselben sind sorgfältig auf die Röhre ab aufgeschliffen und mit einem Stiele x versehen, damit man sie leicht auf die Röhre auflegen und wieder abnehmen kann. Wenn die Stücke aufliegen, so lehnen sich sämmt-

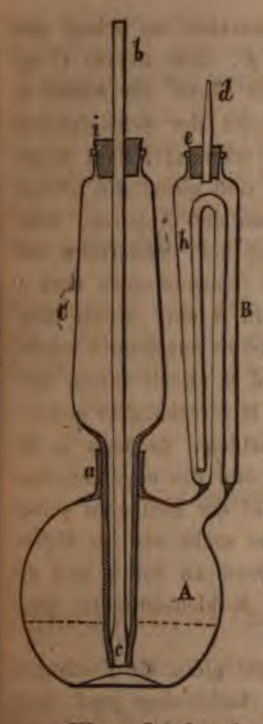
beide Stücke gegen den starken Draht vw, der zugleich dazu dient, die Brettchen l und I in unveränderter Entfernung zu erhalten. Um aber die Stelle, bis zu welcher die Verbrennungsröhre erhitzt wird, vollständig begrenzen zu können, werden auf das Drahtgewebe ik Schienen von Eisenblech aufgelegt, von der Form AB. Indem diese Schiene allmählich von k nach i geschoben und die Messingstücke xz gleichmässig in derselben Richtung abgenommen werden, rückt auch die Erhitzung eben so fort.

Statt der Messingstücke xz würde man auch Röhrenstücke anwenden können, die um ab drehbar sind und nur einen schmalen Schlitz haben; allein die abnehmbaren Stücke schienen in mehrfacher Beziehung zweckmässiger.

IV.

Apparat zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure.

Unter den mancherlei neuerlich vorgeschlagenen Apparaten zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure durch Gewichtsverlust hat sich mir der nachstehende, welcher von Herrn Geissler in Berlin angefertigt worden, als der bequemste und zuverlässigste bewährt, indem er zwei sehr wichtige Vortheile darbietet, nämlich: 1) dass er während des Erkaltens der erwärmten Flüssigkeit keine besondere Ueberwachung bedarf, um das Zurücksteigen der Säure in das unterste Behältniss zu verhüten und 2) dass in ihm ausser der zum Trocknen der Kohlensäure bestimmten Schwefelsäure eine andere Säure zur Zersetzung der Substanzen, bei denen Schwefelsäure hinderlich sein würde, wie z. B. bei kohlensaurem Kalk, angewendet werden kann. —



Der Apparat besteht aus zwei Theilen, von denen A und B den einen, C den andern ausmacht. Letzterer ist bei a in A eingeschmirgelt, so dass er luftdicht schliesst und Behufs der Füllung und Entleerung von A leicht abgenommen werden kann. In C befindet sich ein oben und unten offenes Glasrohr b, welches unten bei c in C wasserdicht eingeschliffen ist. B ist der Behälter für die Schwefelsäure und wird ungefähr zur Hälfte angefüllt, wenn die Flüssigkeit in A bis zur punktirten Linie reicht. Auf B ist ein Kork e mit der oben und unten offenen Glasröhre d gesteckt und b wird durch den leicht verschiebbaren Kork i in der richtigen Lage erhalten. So oft ein neuer Zufluss von Säure erforderlich ist, hebt man i mit b ein wenig in die Höhe und drückt dann wieder i in seine vorige Lage, wodurch der weitere Zufluss bei c abgeschlossen ist.

Wenn Stücke einer in Wasser unlöslichen kohlensauren Verbindung oder das Pulver derselben zersetzt werden soll, so füllt man es, indem C abgehoben ist, bei a ein, übergiesst es mit so viel Wasser, dass letzteres ungefähr 1 Linie über der Oeffnung von C steht und bewegt die Substanz durch Schütteln so zur Seite, dass nichts davon unter c liegt; sonst bewirkt die erste heftige Entwicklung der Kohlensäure ein Aufsteigen der Flüssigkeit in b bis zum Herausdringen aus der obern Oeffnung, was auch geschieht, wenn ein in Wasser lösliches kohlensaures Salz zersetzt werden soll. In diesem Fall muss man einen kleinen Kork bereit halten, um die obere Oeffnung von b sofort zu verschliessen, bis die erste Partie Kohlensäure ausgetrieben ist und die Schwefelsäure in dem Rohre h zu steigen beginnt, wenn A eine Temperaturverminderung erfährt. Da die Zersetzung eines löslichen kohlensauren Salzes indess in der Regel durch Schwefelsäure geschehen kann, so wird man sich für diesen Fall eben so gut der frühern Kohlensäureapparate bedienen.

Will man z. B. kohlensauren Kalk zersetzen, so bringt man ihn auf die vorhin angegebene Weise in A, füllt darauf C mit Salzsäure und zwar so weit an, dass der Stand der Säure in C wenigstens 1 Zoll höher ist als der Stand der Schwefelsäure in B, indem man i in die Höhe zieht, während b fest eingedrückt wird. Dann setzt man C auf A fest und giesst die nöthige Menge Schwefelsäure in B. Man kann nun den Apparat, wenn die zersetzende Wirkung der Salzsäure beginnt, erwärmen und dann erkalten lassen, ohne dass aus B Schwefelsäure nach A dringt. Denn es tritt durch b die Luft in A ein, wenn man, wie sich von selbst versteht und oben schon angedeutet wurde, in dem Stande der Flüssigkeit in A und B (nach ihrem verschiedenen spec. Gew.) kein zu grosses Missverhältniss gewählt hatte. Dies lässt sich aber leicht vermeiden, da man ja die Quantität der zu zersetzenden Substanz und die ungefähr dazu erforderliche Salzsäure kennt und die Wahl der Menge in seiner Gewalt hat. Zweckmässig ist es, B nicht mehr als zur Hälfte, höchstens $^2/_3$ seiner Höhe mit Schwefelsäure zu füllen und die erforderliche Menge zur Trocknung der Kohlensäure ist dann ausreichend vorhanden.

Die relativen Verhältnisse des Apparats giebt die Zeichnung an. Die absolute Grösse kann je nach Gutdünken und nach der Genauigkeit der Wage, die man besitzt, natürlich verschieden gewählt werden.

Die Ungenauigkeit, die man in dem freien Zutreten der wasserhaltigen Luft durch b in den Apparat etwa finden möchte, kann man leicht durch Aufstecken eines kleinen Chlorcalciumrohrs auf b während des Erkaltens beseitigen. Uebrigens dürfte der Wassergehalt der Luft kaum ein ins Gewicht fallender Fehler bei diesen Versuchen sein.

W.

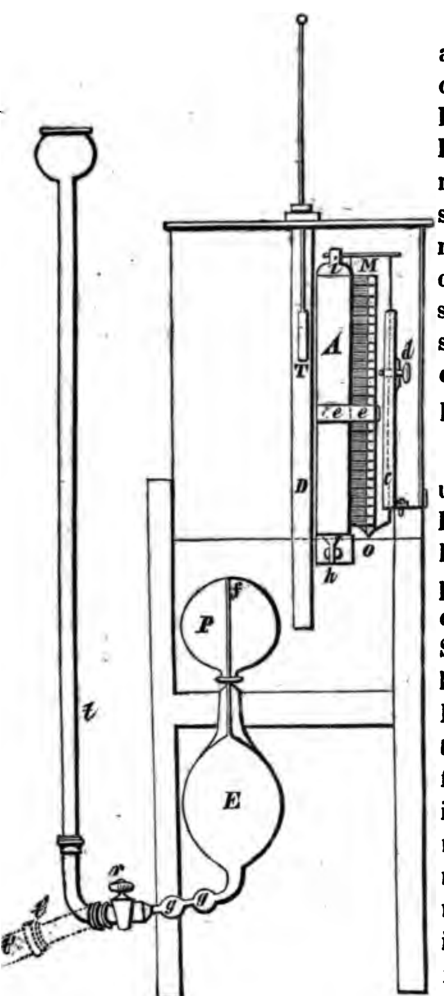
V.

Ueber eine genaue Methode, Gasvolumina zu messen.

Von

C. Brunner.

(*Archiv. des Scienc. phys. et naturell. 1853. 1.*)



Das Verfahren beruht auf dem Princip, von welchem schon Rudberg, Dulong und Petit und Kopp Anwendung gemacht haben, nämlich sehr kleine Volumenmengen von Gasen durch das Gewicht des durch sie verdrängten Quecksilbers zu ermitteln, und dazu dient folgender Apparat.

A ist ein Glasrohr von ungefähr **10** — **11** Millim. Durchmesser im Lichten, hat eine Kappe i von Kupferblech, mittelst deren es an einem eisernen Ständer befestigt werden kann und trägt einen Massstab M, dessen untere Spitze o die Oberfläche des Quecksilbers in einer kleinen pneumatischen Wanne berührt. Die untere Oeffnung des Glasrohrs A ist durch einen sorgfältig gearbeiteten Stahl-

hahn h verschliessbar. An der Wanne ist der Ständer C befestigt und an diesem lässt sich der Massstab vermittelst einer Schraube d auf und ab bewegen; er dient dazu, um den Stand des Quecksilbers im Innern des Rohres A abzulesen, indem man sich des hinauf und herunter schiebbaren Kupferblechs ee als Visirlinie bedient, wenn etwa beim Versuch das Gas unter einem geringeren als dem atmosphärischen Druck steht, was häufig vorkommt. Ein zweites Glasrohr D, am untern Ende offen und am obern mit einem empfindlichen Thermometer T versehen, dessen Kugel mitten im Rohr sich befindet, ist in einem viereckigen Glaskasten eingeschlossen und in ihm soll die Temperatur des Gases bestimmt werden. Der Glaskasten soll die äussern Temperatureinflüsse abhalten.

Der Gebrauch des Apparats findet auf folgende Art statt: Das über Wasser oder Quecksilber aufgesammelte Gas wird in der Glaskugel P in die Quecksilberwanne gebracht, um in die Gaspipette E eingesogen zu werden. Diese besteht aus der Glaskugel E, auf welche das Rohr f (am besten ein Eisenrohr mit capillarer Oeffnung am Ende) eingekittet ist und aus dem mit trichterförmigem Einguss versehenen Rohr t. Man füllt zuerst E und f mit Quecksilber, welches durch t in aufrechter Stellung eingegossen wird, schliesst hierauf den Hahn r, bringt die mit Gas gefüllte Kugel P so über f, wie es die Figur zeigt, und öffnet dann, nachdem t in die Lage t' gebracht ist, den Hahn, damit Quecksilber aus t' ausfliesse. Auf diese Art füllt sich E mit dem Gas und damit nicht etwa beim Anfüllen von E mit Quecksilber Luft eindringe, sind die kleinen Erweiterungen gg angeblasen. Die mit Gas gefüllte Pipette wird dann nach Entfernung von P in die untere Oeffnung des mit Quecksilber gefüllten Rohres A eingesteckt, der Hahn h durch einen rechtwinklig gebogenen Eisenstab geöffnet und durch Nachguss von Quecksilber durch das wieder aufgerichtete Rohr t in E das Gas in die Maassröhre A eingetrieben. Nachdem dieses vollendet, setzt man den Glaskasten sammt Thermometer über die Messröhre und notirt nach ungefähr 15 Minuten die Temperatur, indem man alsdann mittelst des Eisenstabs den Hahn h verschliesst, ohne dadurch mit der Hand zu nahe an das Rohr zu kommen. Dann schreitet man, nachdem sie losgeschraubt ist,

zum Wägen der Röhre A, deren Capacität für Quecksilber (dem Gewichte nach) bekannt ist.

Am zweckmässigsten geschieht die Bestimmung des Gases im feuchten Zustande und zu diesem Zweck benetzt man die innern Wände von A; ehe das Gas hineingelassen wird, mittelst eines feuchten Pinsels. Bezeichnet man nun mit

q die Menge Quecksilber, welche A bei 0° fassen kann,
q' die Menge Quecksilber, welche nebst dem zu bestimmenden Gase darin geblieben ist,
d die Depression des Quecksilbers, welche dem Caliber des Rohres zukommt,
t die Temperatur des Thermometers und des umgebenden Raums (die man als gleich annehme),
B den Barometerstand,
b die Höhe der Quecksilbersäule in A,
T die Tension des Gases bei der beobachteten Temperatur,

so bekommt man für das Volum V des Gases folgenden Ausdruck:

$$V = \frac{[q - q'(1 + 0{,}00018\,t)]\,(B + d - b - T)(1 + 0{,}00018\,t)}{760(1 + 0{,}003665\,t)}$$

Den eben beschriebenen Apparat kann man natürlich auch zu *Höhenmessungen* anwenden, wenn man ihn oder ein anderes passendes Gefäss auf einer zu bestimmenden Höhe mit Luft füllt, dann an der niedrigeren Station in die Quecksilberwanne einsenkt und ermittelt, wie viel der Apparat an Gewicht des eingedrungenen Quecksilbers zunimmt. Es ist nämlich das Volum V' der von der Höhe gebrachten und an der niedrigeren Station unter dem Druck B und der Temperatur t gemessenen Luft

$$V' = \frac{[q - q'(1 + 0{,}00018\,t)]\,(B + d - b - T)\,(1 + 0{,}00018\,t)}{B(1 + 0{,}003665\,t)}$$

und wenn B' die zu suchende Höhe, V die Capacität des Instruments ist, so ist

$$B : B' = V : V'$$

$$B = \frac{BV'}{V'}$$

Dabei ist jedoch die Correction für Ausdehnung des Glases bei verschiedenen Temperaturen wegen des zu unbedeutenden

[illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]. Diese Methode, [illegible] zu [illegible] [illegible] [illegible]. [illegible] Pressnitz(?) hat sie vorgeschlagen [illegible] [illegible] [illegible] zu Wien VI. 284. 290).

Will man das Instrument zu [illegible] Verpuffungen gebrauchen, so muss man im [illegible] Theile von A zwei Drähte [illegible] lassen. Bei solchen vergleichenden Versuchen, in denen man nicht die absolute [illegible] kennen lernen will, vereinfacht sich auch die Formel durch Weglassung der Zahl 760 im Divisor und wird dann

$$v = \frac{[\text{illegible}]\,(1 - 0{,}[\text{illegible}]) \ldots (3 - x - a - T)\,(1 + 0{,}00018\,t)}{1 + 0{,}[\text{illegible}]}$$

Eine Reihe von Versuchen mit Luft lieferten für 100 Vol.:

21,104 Sauerstoff
21,0[illegible] „
20,9[illegible] „
21,130 „
20,960 „
20,907 „

20,996 Sauerstoff.

Mit grösserer Bequemlichkeit, natürlich aber geringerer Genauigkeit, lässt sich in dem Apparat statt Quecksilber auch Wasser anwenden. Man kann dann bei ein und derselben Temperatur arbeiten und unter gleichem äussern und innern Druck, es fallen also die Werthe b und d in der Formel weg und letztere wird, wenn bei 15° gearbeitet ist, für 0° und 760 Mm. folgenden Ausdruck bekommen:

$$v = \frac{q - q' \,.\, 1{.}00072}{801{,}724}$$

worin q′ durch die von Hallström für die Ausdehnung des Wassers von 0° — 15° ermittelte Zahl corrigirt und der Divisor durch 760 . 1 + 0,003665 . 15 gebildet wird.

Aehnliche Vereinfachungen erfahren auch die Formeln für die Höhenmessungen.

VI.

Ueber phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Von

Ebermayer aus Nürnberg.

In Bezug auf die Resultate, welche Herr Kremers (dies. Journ. LV, p. 190) über die Löslichkeit der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde mitgetheilt hat, habe ich einige Versuche angestellt, die ein anderes Ergebniss lieferten. Ich theile daher dieselben hier mit:

1) 94,485 Grm. Wasser, die mit einem grossen Ueberschuss des Phosphats 2 Tage lang bei $18^1/_2{}^0$ R. in Berührung gelassen waren, hinterliessen beim Verdampfen 0,007 Grm. geglühten Rückstand. Es war also 1 Th. wasserfreies Salz in 13497 Th. Wasser gelöst.

2) 93,149 Grm. Lösung, die 1 Th. Ammoniakflüssigkeit von 0,961 spec. Gew. und 4 Th. Wasser enthielten, 6 Tage bei 17^0 R. mit dem Phosphat in Berührung, hinterliessen beim Verdampfen 0,003 Grm. geglühten Rückstand. Es war also 1 Th. wasserfreies Salz in 31048 Th. gelöst.

3) 91,9145 Grm. einer Mischung von 1 Th. Ammoniakflüssigkeit mit 3 Th. Wasser, 2 Tage lang bei $16^1/_2{}^0$ R. mit dem Phosphat in Berührung, hinterliessen 0,0025 Grm. geglühten Rückstand. Es war 1 Theil wasserfreies Salz in 36764 Th. gelöst.

4) 86,181 Grm. Lösung von gleichen Theilen Wasser und Ammoniak liessen 0,002 Grm. geglühten Rückstand. Es war also 1 Th. wasserfreies Salz in 43089 Th. gelöst.

5) 90,415 Grm. Mischung aus 1 Th. Wasser und 2 Th. Ammoniak, 4 Tage lang bei 18^0 R. mit dem Phosphat in Berührung, liessen 0,002 Grm. geglühten Rückstand. Es war demnach 1 Th. wasserfreies Salz in 45206 Th. gelöst.

6) 89,104 Grm. Mischung aus 1 Th. Wasser und 3 Th. Ammoniak, 6 Tage bei 18^0 R. mit dem Phosphat in Berührung, liessen 0,0017 Grm. geglühten Rückstand. Es war 1 Th. wasserfreies Salz in 52412 Th. gelöst.

7) 91,326 reine Ammoniakflüssigkeit. 7 Tage bei 17° R. mit dem Phosphat in Berührung, liessen 0,0015 Grm. geglühten Rückstand. Es war 1 Th. wasserfreies Salz in 60883 Th. gelöst.

VII.

Zur Kenntniss der isomeren Säuren.

Von

J. Gottlieb.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXV, p. 17.)

Ueber einige Untersalpetersäure haltende Derivate von Citraconanilin und Itaconanilid.

Um die Einwirkung der Salpetersäure auf die Brenzcitronensäure auf einfachere Zersetzungsprodukte einzuschränken, wählte der Verf. das Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure und die Anilide jener Säuren, da er schon früher bemerkt hatte, dass letztere sich unverändert in Schwefelsäurehydrat lösten und somit von vorn herein viele secundäre Zersetzungsprodukte ausgeschlossen waren. Der Erfolg entsprach zwar nicht seinen Erwartungen, mit denen er an die Untersuchung ging, denn die Einwirkung der Salpetersäure erstreckte sich nicht zugleich auf die Brenzcitronensäure, sondern nur auf das Anilin. Indess ergaben sich immerhin einige bemerkenswerthe Resultate.

Zur Untersuchung der gewonnenen stickstoffhaltigen neuen Verbindungen bediente sich der Verf. einer Methode der Stickstoffbestimmungen, die eine Modification der Bunsen'schen und Marchand-Delbrück'schen ist. Es wurden ungefähr 120 Milligrm. Substanz verbrannt, die durchschnittlich 100 Cub.-C. Gas gaben und in diesem wurden die Verhältnisse zwischen Kohlensäure und Stickstoff ermittelt. Es bildete sich ein Stickoxyd. —

Citracondinitranil wurde durch portionweises Eintragen des Citraconanils in das abgekühlte Gemisch der Schwefel-Salpetersäure gewonnen. Am besten gelingt die Operation, wenn man

ie Säure in mehre in Eis gestellte Gläser vertheilt und nach
ollendetem Eintragen in einem *dünnen* Strahl, unter beständi-
em Umrühren in kaltes Wasser fliessen lässt. Das Citracondi-
itranil scheidet sich als blass-schwefelgelbe harzähnliche Masse
us, die mit Wasser gewaschen, dann in kochendem Weingeist
elöst, beim Erkalten in feinen gelben Nadeln krystallisirt und
urch Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren
ich völlig farblos darstellen lässt. Es ist in heissem Weingeist
eicht, in Wasser sehr schwer löslich, schmilzt beim Erhitzen
nd zersetzt sich unter schwacher Explosion, von Säuren wird
s nicht, von kohlensauren Alkalien in citraconsaures Alkali und
Dinitranilin zersetzt. Es besteht in 100 Th. aus:

		Berechnet	nach der Formel:
C	47,57	47,65	$C_{22}H_7O_{12}N_3$.
H	2,54	2,53	
O	34,84	34,66	
N	15,05	15,16	

Es ist also durch die Salpetersäure das Citraconanil unter
Ausscheidung von 2 Aeq. Wasserstoff und Eintritt von 2 At. $\dddot{N}$
n obige Verbindung umgewandelt und zwar ist nicht der Typus
es Citraconanils, sondern nur der des Phenyls verändert und
ie rationelle Formel würde sein:

$$\left.\begin{matrix} C_5H_2O_2 \\ C_5H_2O_2 \\ C_{12}{}^{H_3}_{2NO_4} \end{matrix}\right\} N.$$

Citracondinitranilin wird durch hinlänglich fortgesetzte Be-
handlung mit kohlensaurem Alkali in citraconsaures Alkali und
Dinitranilin zersetzt. Ist aber die Behandlung nur unvollständig
gewesen, so bildet sich Dinitranilin und ein citracondinitranil-
saures Salz, aus welchem durch Zusatz von Salzsäure die Säure
s gelber krystallinischer Niederschlag sich ausscheidet, der aus
Weingeist fast farblos erhalten wird, sich aber leicht zersetzt.
as Silbersalz dieser Säure stellt blassgelbe Schuppen dar, die
7,6 p. C. Silber enthielten und der Formel $\dot{A}gC_{22}H_8O_{13}N_3$ ent-
prachen.

Das *Dinitranilin*, mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt,
ildet blättrige Krystalle von grüngelber Farbe und ziemlichem

Glanz, die aus Aetherweingeist deutlicher tafelförmig zu erhalten, in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Es ist geruchlos und völlig indifferent, schmilzt bei 185° und beginnt dabei zu sublimiren, stösst gelbe Dämpfe aus und erstarrt beim Erkalten zu einer dunkelgelben krystallinischen Masse, rasch erhitzt schwärzt es sich und verpufft. Es besteht in 100 Theilen aus:

		Berechnet.
C	39,28	39,34
H	2,80	2,74
O	34,64	34,97
N	23,28	22,95

und entspricht wahrscheinlich der Formel: $C_{12}H_5O_8N_3 =$

$$\left.\begin{matrix} C_{12}{}^{H_3}_{2NO_4} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N,$$

obwohl wegen seiner Indifferenz eine Verbindung das Atomgewicht direct zu bestimmen nicht gestattet.

Azophenylamin. Durch längeres Kochen mit grossem Ueberschuss von Schwefelammonium wird das Dinitranilin zersetzt, indem sich eine neue Basis in glänzenden dunkelrothen Nadeln ausscheidet. Rein erhält man dieselbe am besten durch Zersetzung des oxal- oder salzsauren Salzes mittelst Ammoniak. Zwei bis drei Mal aus heissem Weingeist umkrystallisirt besteht sie in 100 Th. aus:

		Berechnet.
C	46,86	47,06
H	4,55	4,57
O	20,90	20,92
N	27,69	27,45

was der Formel $C_{12}H_7O_4N_3$ entspricht, die zufolge der Entstehung des Körpers rationell so:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_{12}{}^{H_5}_{NO_4}N \end{matrix}\right\} N$$

zu bezeichnen ist. Der Name, welchen der Verf. gewählt, soll

die Veränderung des Phenyls in Anilin (Phenylamin) andeuten, ohne für das noch unbekannte Derivat des Phenyls $C_{12}{H_5 \atop NO} N$ einen theoretischen Ausdruck darzubieten.

Das Azophenylamin krystallisirt aus Weingeist in langen Nadeln, die lichtroth und auf den breiten Flächen goldgelb erscheinen. Aus seinen Salzen durch Ammoniak gefällt bildet es ein mattes ziegelrothes Pulver oder rothgelbe glänzende Schüppchen. Es löst sich auch in Wasser und Aether ziemlich leicht und giebt concentrirt stets dunkelrothe Lösungen. In höheren Temperaturen schmilzt es und verflüchtigt sich anscheinend unverändert, rasch erhitzt verpufft es und hinterlässt kohlige Masse. Es ist eine schwache Basis, deren Salze alle durch Wasser theilweis zersetzt werden.

Chlorwasserstoffsaures Azophenylamin erhält man durch öftere Behandlung des rohen Azophenylamins mit verdünnter Salzsäure, wobei ein grünes krystallinisches Nebenprodukt zurückbleibt, aus der concentrirten sehr sauren Lösung in feinen gelbbraunen Nadeln, aus verdünnten Lösungen dunkler gefärbt, bei langsamem Verdunsten aber in langen, zu Drusen vereinigten Prismen, die in durchfallendem Licht hell braungrün, in dickeren Schichten roth wie Kaliumeisencyanid, in reflectirtem Licht blau aussehen. Die sauren Lösungen des Salzes sind braungrün gefärbt. Ueber Schwefelsäure von ihrem Wasser befreit werden die gepulverten Krystalle lichtbraun, glanzlos und bestehen alsdann in 100 Th. aus:

		Berechnet	nach der Formel:
C	37,78	38,00	$C_{12}H_7O_4N_3 + HCl$
H	4,24	4,22	
O	—	16,89	
N	—	22,16	
Cl	19,17	18,73	

Der Wassergehalt des Salzes beträgt 2 Atome.

Oxalsaures Azophenylamin eignet sich zur Reinigung der Basis wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser am besten. In seinen äussern Eigenschaften ist es dem vorigen Salz sehr ähnlich, es enthält aber kein Krystallwasser, sondern besteht aus $C_{12}H_7O_4N_3\dot{H}\dddot{\bar{C}}$.

Salpetersaures Azophenylamin lässt sich nur aus der reinen Basis darstellen und stellt einen Brei glänzender, grün, gelb und bläulich schillernder Blättchen dar. Es ist wasserfrei und besteht aus $C_{12}H_7O_4N_3\dot{H}\dddot{N}$.

Schwefelsaures Azophenylamin scheidet sich in grossen, fettglänzenden, gelblichen Schuppen aus, die wasserfrei sind und mit schwefelsaurer Thonerde keine alaunähnliche Verbindung liefern.

Cyanwasserstoff-Azophenylamin-Platincyanür bildet sich, wenn Magnesium-Platincyanür mit chlorwasserstoffsaurem Azophenylamin und etwas freier Salzsäure vermischt wird. Es wird durch Wasser zersetzt und lässt sich deshalb nicht ohne Verlust umkrystallisiren. Die langen und breiten glänzenden Prismen von lichtbraungelber Farbe verlieren ihr Krystallwasser bei 112° und bestehen trocken aus $C_{12}H_7O_4N_3HCy + PtCy$, sie enthalten auf 2 At. wasserfreies Salz 5 At. Wasser.

Citraconazophenylimid. Wird Azophenylamin in wässriger Citraconsäure gelöst, so scheidet sich beim Verdampfen im Wasserbade eine schwerlösliche Verbindung aus, welche mit Wasser und dann mit Ammoniak gewaschen, aus heissem Weingeist in schwefelgelben Nadeln anschiesst. Sie ist in Aether und Weingeist ziemlich leicht löslich, schmilzt bei höherer Temperatur, zersetzt sich etwas über dem Schmelzpunkte rasch und hinterlässt kohlige Masse.

Bei 100° getrocknet besteht die Substanz aus:

			Berechnet	nach:
C	53,39	53,57	53,44	$C_{22}H_9O_8N_3$
H	3,81	3,66	3,64	
O	25,86	—	25,92	
N	16,94	—	17,00	

Sie ist also das Azophenylimid der Citraconsäure =

$$\left.\begin{matrix} C_5H_2O_2 \\ C_5H_2O_2 \\ C_{12}{}^{H_5}_{NO_4}N \end{matrix}\right\} N.$$

Oxalazophenylaminsäure scheidet sich aus der heissen, durch Thierkohle filtrirten Lösung des Azophenylamins in Klee-

säure in Gestalt kleiner, blassgelber, glänzender Körner aus, die bei 100° unter Verlust von Wasser in *Oxalazophenylimid* übergehen. Die Säure an Baryt gebunden, besteht aus $C_{16}H_6O_9N_2$, das bei 100° getrocknete Barytsalz enthält 3 At. Wasser. Das Imid besteht aus $C_{16}H_5O_8N_3$ =

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ C_{12}{}^{H_5}_{NO_4}N \end{matrix}\right\} N.$$

Wirkung der Salpetersäure auf Itaconanilid. Wird Itaconanilid in dem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure gelöst und mit Wasser die Lösung vermischt, so fällt ein blassgelbes Pulver zu Boden, welches grösstentheils in Wasser und Weingeist unlöslich ist und an letztern beim Kochen nur geringe Mengen einer Substanz abgiebt, die in kleinen, gelben Schuppen krystallisirt. Der Rückstand ist amorph, abfärbend, geruch- und geschmacklos und besteht bei 100° getrocknet aus:

		Berechnet nach der Formel:	
C	40,45	40,39	$C_{34}H_{11}O_{24}N_7$
H	2,36	2,18	
O	38,00	38,03	
N	19,19	19,40	

Es sind also aus 2 At. Itaconanilid 5 At. Wasserstoff aus- und 5 At. $\ddot{\dot{N}}$ eingetreten. $2C_{17}H_8O_2N - 5H + 5\ddot{\dot{N}} =$

$$C_{34}\,{}^{H_{11}}_{5NO_4}\,O_4N_2$$

Durch Behandlung mit Alkalien wird aus dieser Verbindung kein Dinitranilin abgeschieden. Wie die Elemente $5\ddot{\dot{N}}$ in der Substanz vertheilt sind, lässt sich nicht mit Bestimmtheit angeben. —

VIII.

Notizen.

1) *Absätze von löslicher Kieselsäure in den untern Schichten der Kalkformation zwischen dem obern Grünsand und dem Gault*

hat J. T. Way in Gemeinschaft mit J. M. Paine *(Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VI, p. 102, Jul. 1853)* bei Farnham entdeckt. Das Lager der Kieselsäure erstreckt sich hier in beträchtlicher Breite auf mehre Meilen Länge und scheint eine Mächtigkeit von ungefähr 80 — 100 F. zu haben. Es ist nicht ganz gleichförmig, sondern besteht aus gelblichen, leichten, weichen Schichten, durchsetzt von lockern, anscheinend sandigen Mergeln.

Eine Analyse davon lieferte in 100 Th. folgende Zusammensetzung:

In Säuren löslich	Kieselsäure	40,30
	Eisenoxyd	2,26
	Thonerde	3,44
	Kalk	0,61
	Magnesia	0,47
	Chlornatrium	0,14
	Kali	0,43
Unlöslich in Säuren	Kieselerde	41,23
	Thonerde und Eisenoxyd	11,12
	Spuren von Kalk und Magnesia	

Die in Säuren lösliche Kieselsäure ist die ganze Menge der Kieselsäure, die nach der Behandlung mit siedender Salzsäure in Kali löslich ist. Die Quantität der in Kali löslichen Säure ohne vorgängige Behandlung mit Salzsäure beträgt nur 28,70 p. C.

Aehnliches Vorkommen von löslicher Kieselsäure meldet schon Sauvage in den Ardennen, wo Ablagerungen mit 55 p. C. löslicher Säure sich finden, und diese scheinen mit wenigen Abweichungen mit den Lagern in England gleicher Art zu sein.

Von jenem Fundort bei Farnham hat der Verf. 80 — 100 Exemplare untersucht, indem er sie mit kochender Kalilösung

behandelte und fand zwischen 5—72 p. C. der trocknen Erde an löslicher Kieselsäure. In der Regel enthalten die Schichten zunächst am Gault die geringste Menge, die zunächst am Grünsand die grösste Menge Säure. Das reichste Lager, welches 72 p. C. enthält, ist bei Farnham ungefähr 10—12 F. mächtig; es zeichnet sich im trocknen Zustande durch seine ausserordentliche Leichtigkeit und Porosität aus. Viele Lager enthielten 60 p. C. und darüber lösliche Kieselerde und 20—30 Tons sind davon nach London geschickt zur Verwerthung der Säure. Manche Schichten enthalten keinen kohlensauren Kalk, andere dagegen besitzen denselben und sind alsdann härter, dichter und zu Bausteinen verwendbar. Die „Feuersteine", welche in Godstone und Reigate (Surrey) gebrochen und in London zu den Rückseiten der Feuerstätten gebraucht werden, sind von derselben Lagerstätte und ähnlicher Zusammensetzung. Die Bausteine enthielten ungefähr 25 p. C. löslicher Kieselerde und 50 p. C. kohlensauren Kalk.

Die Kieselsäure ist unter dem Mikroskop amorph und enthält mit Ausnahme einiger Foraminiferen keine Infusorien.

Sehr gut lässt sich diese Erde zu Silikatbildung auf nassem Wege verwenden, z. B. wenn sie mit gelöschtem Kalk vermischt wird, erhärtet sie in einigen Wochen und bei Zusatz von 2—3 p. C. Soda in viel kürzerer Zeit und leichter. Erhitzt man mit Wasser angerührte Gemenge von gelöschtem Kalk mit der Erde bis zum Sieden, so geht die Verbindung schon innerhalb einer Stunde vor sich. In allen diesen Fällen wurden 3 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Kalk angewendet.

Wird ein Gemisch des Gesteins mit Kalk zur schwachen Rothgluth erhitzt, so erhält man eine zu landwirthschaftlichen Zwecken sehr geeignete Masse, von der sich ungefähr 20 Gran in einer Gallone Wasser lösen.

Ueber die Entstehung jener Ablagerungen hat der Verf. die Ansicht, dass sie Zersetzungsprodukte von Kalksilikaten aus ältern Gebirgen seien, die mit Kohlensäure in Berührung in Kieselsäure und kohlensauren Kalk zerfielen, woher die Erscheinung des höchst innigen Gemenges des kohlensauren Kalks mit der Kieselsäure sich erklären lasse.

---

2) *Thierschit*

ist von Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, 113) Ueberzug von *oxalsaurem Kalk* genannt worden, welcher auf einer cannelirten weissen Marmorsäule des Parthenons von der F. v. Thiersch ein Stück entnommen hatte. Ueberzug war ungefähr 1 Linie dick, unter dem Mikrosko Sonnenlicht glänzend, opalähnlich, vor dem unbewaffneten uneben, von schmutzig grauer Farbe. Er enthielt noch Spur organischer Substanz und etwas kohlensauren Kalk ur nach L.'s Ansicht aus Jahrhunderte langen Flechtenvegetat entstanden.

3) *Analyse eines sogenannten Oligoklas und eines hellgr Thons.*

J. Moser (Lieb. Ann. LXXXV, p. 97) hat ein Minera Wolfach im Kinzigthal analysirt, welches in losen Stücken als Gang im Gneis zwischen Haufach und Wolfach sich Es enthielt hie und da etwas Magneteisen und häufig kry nische Hornblende eingesprengt, war fettglänzend, an den K durchscheinend, weiss, röthlich, grünlich bis bläulich, von spec. Gewicht und hatte Feldspath-Härte. Die Analyse, mit Natron-Kali, theils mit Barythydrat, theils mit Flusss säure bewerkstelligt, ergab in 100 Th.:

			Sauerstoff.
$\dddot{Si}$	58,20		30,0
$\dddot{Al}$	23,47		10,9
$\dot{Ca}$	6,80		4,5
$\dot{Mg}$	0,50		
$\dot{Na}$	7,95	7,60	
$\dot{K}$	2,85	2,40	

Es ist also ein basischeres Silikat als Oligoklas oder w scheinlich ein Gemenge von letzterem mit einem Silicat, we reicher an Basen $\dot{R}$ ist.

ler *hellgraue Thon* von *Wiesloch*, welcher auf derselben stätte mit den kürzlich entdeckten Zinkerzen vorkommt, ist einkörnig, gleichförmig und plastisch, lässt sich bei sehr ger Temperatur brennen und liefert leichte und ziemlich Thonwaaren. Er enthielt im lufttrocknen Zustande 5,72 Wasser und 12,45 p. C. Kohlensäure. Geglüht bestand 100 Th. aus:

$\dddot{Si}$	53,37
$\dddot{\underline{Al}}$	13,02
$\dot{Fe}$	6,57
$\dot{Mn}$	1,85
$\dot{Ca}$	18,26
$\dot{Mg}$	2,30
$\dot{K}$	2,82
$\dot{Na}$	1,12

Ueber die Zunahme der Haltbarkeit des Gusseisens aus dem Hohofenprocess mit gereinigten Coaks

Fairbairn (Chem. Gaz. 1853, No. 252, p. 158) Fol- s mit:

Die Anwendung heisser Gebläseluft und unreiner Coaks, die ntniss über die Zusammensetzung der Erze, der Fluss- und des Brennmaterials haben auf manchen Eisenhütten- n sehr üblen Einfluss auf das Gusseisen geäussert. Ana- des Produkts einiger Werke zeigten einen Gehalt an Sili- von 0,18—4,42 p. C. Besonders zeigt sich der Einfluss chwefelgehalts der Kohle oder Coaks auf das Roheisen und hat Herr Crace-Calvert*) eine Methode zur Reinigung oaks angewendet, welche im Zusatz von Kochsalz entweder ler Gicht im Hohofen oder zu den Kohlen während der akung besteht. Eglinton Roheisen enthielt 0,336 p. C. fel, nach dem Umschmelzen im Cupoloofen mit gewöhn- Coaks 0,281 p. C., mit gereinigten Coaks 0,191 p. C.

*) S. dies. Journ. LVIII, 45.

Roheisen, welches in Monkland und Dalmellington mit und ohne Zusatz von Kochsalz im Hohofen erzeugt wurde, enthielt an Schwefel:

	Monkland mit Kochsalz.	Monkland ohne Kochsalz.	Dalmellington mit Kochsalz.	Dalmellington ohne Kochsalz.
	0,150	0,390	0,218	0,956
Tragkraft:	627	579	556	487
	655	576	569	470

Das beste Resultat wird erzielt, wenn die Kohle bei dem Verkoaken mit Kochsalz vermischt wird. Die so bereiteten Coaks riechen, aus dem Ofen genommen, nicht nach schwefliger Säure und mit Wasser übergossen nicht nach Schwefelwasserstoff, auch entwickeln sie beim Schmelzen im Cupoloofen oder beim Verbrennen in der Locomotive keine schweflige Säure und kosten nur auf je 1 Tonne 1 Penny mehr.

Die Einwirkung des Kochsalzes zur Entschwefelung der Kohlen stellt sich der Verf. so vor: das Zweifach-Schwefeleisen der Kohle wird durch Hitze zunächst in Einfach-Sulfuret verwandelt, welches sich mit dem Kochsalz in Eisenchlorür und Schwefelnatrium zersetzt. Das Eisenchlorür zerlegt sich alsdann in ein Eisensubchlorid (?) und das dabei frei werdende Chlor zerlegt sich mit dem Schwefelnatrium in Chlornatrium und Chlorschwefel. Wenn nun ein wenig Schwefel auch zurückbleibt, so ist er an Natrium gebunden, welches bei den Hohöfen und Cupoloöfen in die Cinders, bei den Locomotiven in die Asche geht, ohne Schwefel an das Eisen oder an das Messing der Siederöhren abzugeben.

Die Versuche, welche Fairbairn über die Tragkraft des nach Crace-Calvert's Methode dargestellten Eisens angestellt, beweisen die bedeutende Verbesserung durch jenes Verfahren. Der Bruch war dicht und ohne das wachszellenartige Aussehen, welches mit gewöhnlichen Coaks dargestelltes Eisen in der Regel zeigt und die Haltbarkeit hatte im Durchschnitt um 10—20 p. C. zugenommen.

5) Zur Erkennung des Opiums

schlägt Robertson (*Journ. de Pharm. et de Chem. 3. Sér. T. XXII, p. 190*) vor, das Merk'sche Erkennungsmittel des Porphyroxins (Opins) anzuwenden. Man fällt die Lösung, worin die Alkaloide des Opiums vermuthet werden, mit Kali, filtrirt, zieht den Niederschlag mit Aether aus und hält in diesen Auszug getauchtes Papier nachher in heisse Wasserdämpfe, wo bei Anwesenheit des Opiums das Papier sich roth färbt. Der Verfasser hat rohes und gereinigtes Morphin untersucht und in beiden die Anwesenheit des Opins durch jenes Mittel entdeckt. Wenn es daher nicht Opiumarten giebt, die kein Opin enthalten, so ist jenes Reagens ein feines Mittel zur Erkennung der Anwesenheit des Opiums.

---

6) Bleivergiftungen.

Chatin (*Journ. de Pharm. XXIV, 56*) hat Vergiftungen beobachtet, wenn die in den Flaschen zur Darstellung künstlicher kohlensaurer Wässer mit dem Hahn verbundenen Zuleitungsröhren aus Blei bestanden. Er fand in dem kohlensäurehaltigen Wasser einer solchen Flasche (Grösse ist nicht angegeben) so viel kohlensaures Blei gelöst, dass er daraus 0,36 Grm. Schwefelblei erhielt. Die häufigen Coliken nach dem Genuss der gasigen Wässer in Paris schreibt er hauptsächlich diesem Umstand zu.

---

7) Ueber Kupfer- und Zink-Sulfantimoniat.

Von Fehling.

(*Quart. Journ. VI, 2. Jul. 1853, p. 140.*)

Im Januarheft des *Quart. Journ.* 1852, p. 332 hat Field die Analyse eines neuen Minerals mitgetheilt, welches nach Domeyko reichlich nahe bei Coquimbo sich findet, begleitet von Zinkblende, Eisenkies und Fahlerz, und von letzterm durch seine grünlichere Farbe, hellrotheren Strich und Weichheit sich auszeichnet.

Aber in diesem Erz finden sich nicht, wie im Fahlerz, Antimon und Arsenik als Sulfüre, sondern als Sulfide, wie Enargit und Xanthocon.

Fields Analyse führt zu folgenden Resultaten:

Sb	20.28
As	3.91
S	30.35
Cu	36.72
Zn	7.26
Fe	1.23
Ag	0.07
	99.82

Wenn der Gehalt an Schwefel für Kupfer, Eisen, Zink Silber berechnet wird, so sind 13,525 p. C. erforderlich, übrige für Arsenik und Antimon bildet mit diesen Sul SbS_5 und AsS_5, denn jene beiden Metalle erfordern 16,753 p. es bleibt also noch ein kleiner Ueberschuss von 0,072 p Zweifellos ist also das neue Mineral ein Sulf-Antimoniat Arseniat von Kupfer und Zink, und die Formel würde sein:

$$4\left\{\begin{matrix} ZnS \\ CuS \\ FeS \\ AgS \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} SbS_5 \\ AsS_5 \end{matrix}\right.$$

oder:

$$2(CuS,SbS_5)_4+4\left\{\begin{matrix} ZnS \\ FeS \\ AgS \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} SbS_5 \\ AsS_5 \end{matrix}\right.$$

---

8) *Ueber den Eliasit von Joachimsthal.*

Von W. Haidinger.

(Poggend. Ann. Ergänzungsb. IV, No. 2, p. 348.)

Bruch klein-muschelig bis uneben. Fettglanz bis Glasg Dunkel röthlich-braun, an dünnen Kanten hyacinthroth. S chsgelb bis ochergelb, matt. Härte = 3,5. Spec. Gev 129. Aehnelt dem Urangummi.

Die Analyse, von Ragsky ausgeführt, ergab in 100 Th.:

Uranoxyd	61,33
Kalkerde	3,09
Eisenoxyd	6,63
Eisenoxydul	1,09
Bleioxyd	4,62
Thonerde	1,17
Magnesia	2,20
Kieselerde	5,13
Kohlensäure	2,52
Phosphorsäure	0,84
Wasser	10,68
Arsenik	Spur
	99,36

Die Probe vor dem Löthrohr ist wie beim Urangummi. Es löst sich das Mineral in Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung, verliert bei 100° C. 5,81 p. C., bei 300° C. noch 4,77 p. C. Wasser.

---

9) *Analysen von Fahlerzen*

hat v. Hauer (Jahrb. d. geolog. Reichsanstalt 1852, No. 4, p. 98) ausgeführt. Die Methode war eine zweifache, nämlich Oxydation durch Königswasser und Behandlung des trocknen Minerals mit Chlor.

Die qualitative Analyse ergab Schwefel, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Antimon und sehr geringe Mengen Arsen und Silber. Die quantitative Zusammensetzung war:

	I.	II.	III.	IV.	V.
S	25,90	19,38	24,37	24,89	22,00
Cu	36,59	34,23	30,58	32,80	39,04
Fe	7,11	9,46	1,46	5,85	7,38
Hg	3,07	3,57	16,69	5,57	0,52
Sb	26,70	33,33	25,48	30,18	31,56
As	Spuren				
	99,37	99,97	98,58	99,29	100,50

Die Probe auf hüttenmännischem Wege ergab für Silber in 100 Th. für:

I: 0,11; für II: 0,10; für III: 0,09; für IV: 0,07; für V: 0,12.

Spec. Gew. von I = 4,605, II = 4,762, III = 5,107, IV = 4,733, V. = 4,582.

I. ist vom Zawatkaer Terrain aus Apollonia.

II. „ „ Poratscher „ Andrei Berghandlung,

III. „ „ „ „ Gustav Friderici,

IV. ist vom Poratscher Terrain, Heil. Geist-Transac
V. „ „ „ „ Rothbauer-Stollen.

Die Analysen I, III und IV entsprechen am nächs Formel $4MS, RS_3 + 4MS, RS_3$. Im vorliegenden Fall ist Fe, Cu und Hg, MS = Cu und RS_3 = Sb.

---

10) *Analyse des sogenannten Fahlu-Gesundbrunn*

Apotheker Helleday in Fahlun fand in 10000 Thei Wassers (*Oefvers. af Akad. Förhand. 1852, p. 193*):

KS	0,06231
NaS	0,04111
CaS	0,48011
NaCl	0,07804
CaC	0,13329
MgC	0,12862
Fe,C	0,03967
Si	0,12629
Extractivstoff	0,16840
Spuren von MnC und P.	

In 16 Unzen 0,966 feste Bestandtheile, 2,75 p. (Kohlensäure.

Die Quelle liegt ungefähr eine halbe Viertelmeile östl der Stadt, umgeben von zwei Seiten durch Sümpfe; ihr peratur ist = 5° C.

---

11) *Die Mineralquelle von Wolkenstein*

hat nach A. Seyferth (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXX' eine Temperatur von 31° C. (die Lufttemperatur am 1 1852 = 25,5° C.), weder besondern Geruch noch Ges(reagirt schwach sauer, setzt keinen Sinter ab, spec. (= 1,00258.

10000 Th. Wasser gaben 2,4894 Th. festen Rückstand und enthielten:

NaCl	0,0286
MgCl	0,0827
KCl	0,0410
CaCl	0,2764
$\dot{K}\dddot{S}$	1,7708
$\dot{Ca}\ddot{C}$	0,1985
$\dot{Fe}\ddot{C}$	0,0685
$\dddot{Si}$	0,0330
Organ. Mat.	0,0055

Die Menge der freien Kohlensäure beträgt 0,7291 Th.

---

12) *Das Phosphorsulfuret*

erhält man nach Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, 115) am bequemsten, wenn unter Wasser ein Stück Phosphor auf ein Stück Schwefel gelegt wird. Hat man das Verhältniss der Atomgewichte genommen, d. h. 8 Th. Phosphor auf 2 Th. Schwefel, so bildet sich das bekannte flüssige blassgelbe Phosphorsulfuret, welches im directen Sonnenlicht augenblicklich unklar, im Dunkeln wieder klar wird. Ueberschuss von Schwefel löst sich darin auf und scheidet sich in der Kälte in Krystallen ab. Nimmt man bei der Darstellung auf 4 Th. Phosphor 2 Th. Schwefel, so bildet sich nicht das unterphosphorige Sulphid, sondern ebenfalls nur das Sulfuret und Schwefel bleibt unverbunden.

---

13) *Ueber den Einfluss des Drucks auf Beständigkeit chemischer Verbindungen*

theilt Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXV, 374) Folgendes mit:

Das Chlorhydrat, welches sich bekanntlich unter gewöhnlichem Luftdruck sogleich zersetzt, hält sich in zugeschmolzenen

Gasröhren unter dem Druck eines Antheils des gewordenen Chlorgases [illegible] und wenn es durch eine Temperatur von 30 bis 40° zersetzt wurde, bildete es sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder. Die [illegible] allein ist nicht der Grund dieser Beständigkeit, denn in einer solchen unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzt sich das Chlorhydrat sofort, wenn die Temperatur über 0° steigt. Auch zeigt sich im Sonnenlicht keine Zersetzung und Entwicklung von Sauerstoff im zugeschmolzenen Rohre.

Schwefelwasserstoffhydrat bildet sich ebenfalls in Krystallen, wenn säurefreies [illegible] mit einer kleinen Menge Wasser in ein Rohr [illegible] wird. Dann befindet sich das Wasser unter dem Druck des condensirten Schwefelwasserstoffs, also 17 Atmosphären, und unter diesem erhält sich nicht nur das Hydrat, sondern es bildet sich auch beim Erkalten von Neuem wieder, wenn man durch eine Temperatur von 30° die Krystallmasse zerstört hatte.

---

14) *Metallreductionen auf nassem Wege*

hat Hiller versucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXV, 253) und dabei folgende Beobachtungen gemacht:

Zinn wird aus Zinnchlorür durch einen hineingestellten Zinnstab in grossen Krystallen ausgeschieden und zwar an der Berührungsfläche, wenn die saure Lösung mit Wasser vorsichtig übergossen ist. Es wird dabei Zinn ohne Wasserstoffentwicklung gelöst und stets mehr als ausgeschieden wird, ungefähr in dem Verhältniss 7 : 6. Ist die Lösung neutral, so erscheinen nur wenig kleine Zinnblättchen auf dem in der Chlorürlösung befindlichen Theil des Stabes.

Kupfer auf dieselbe Weise in eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd gestellt, fällt auf seiner ganzen Oberfläche kleine braunrothe Krystalle von Kupferoxydul, nach längerer Zeit erst fängt an, Kupfer in kleinen scharfen und glänzenden Krystallen sich auszuscheiden. In einer Kupferchlorürlösung bedeckt sich der Kupferstreifen mit Krystallen von Kupferchlorür.

Zink in einer mit einer Wasserschicht bedeckten Chlorzinklösung, belegt sich am untersten Ende des Stabs mit grauen Warzen von Zink. Cadmium verhält sich ähnlich in salpetersaurer Oxydlösung.

Blei schlägt aus einer wie vorher vorgerichteten Lösung des salpetersauren oder essigsauren Bleioxyds kleine glänzende Krystalle von Blei nieder, aber die Wirkung hört bald auf.

Mit *Wismuth* gelingt dasselbe, wenn Wismuthchlorürlösung mit Salzsäure und dann mit Wasser überschichtet wird.

Silber schlägt sich in Gestalt feiner oft ansehnlich hoher Verästelungen nieder, die nur an einzelnen wenigen Punkten auf der Silberfläche entstehen.

Gold, Platin, Eisen und Antimon gaben negative Resultate, eben so ein Zinnstab in Titanchloridlösung.

---

15) *Asche von Wickensaamen*

aus Neufchatel bestand nach J. Cohen (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXV, 288) in 100 Th. aus:

			Nach Abzug von Kohle und Sand berechnet.
Kohle	0,069		
Sand	1,253		
$\dddot{Si}$	1,022		1,066
$\dddot{S}$	9,268		9,671
$\ddot{C}$	3,110		—
$\ddot{\bar{P}}$	28,398		29,630
Cl	4,595	als NaCl	7,467
$\dddot{\bar{Fe}}$	0,815		0,850
$\dot{Ca}$	7,645		7,977
$\dot{Mg}$	4,587		4,786
$\dot{K}$	23,721		24,751
$\dot{Na}$	15,794		13,117
$\dot{Mn}$	Spur		99,315
	100,274		

Der lufttrockne Saamen gab 2,156 p. C. Asche.

---

16) Ueber einige chromsaure Salze.

Von Bahr.

(Oefvers. af Akad. Förhandl. 1852, p. 155.)

Chromsaurer Baryt. Wenn man neutrale Barytsalze mit neutralem chromsauren Kali fällt, so entsteht bekanntlich ein gelber Niederschlag von neutralem chromsauren Baryt, welcher sich in Chromsäure löst oder durch Schwefelsäure theilweis zersetzt ebenfalls löst und beim Verdünnen der Lösung sich nur zum Theil wieder ausscheidet. Der gelöst gebliebene Theil verbindet sich mit Chromsäure zu einem sauren Salz, welches in gelbbraunen, sternförmigen Nadeln krystallisirt und in 100 Theilen aus:

		Berechnet.	
$\dot{Ba}$	38,627	39,13	$\dot{Ba}\dddot{Cr}_2 + 2\dot{H}$
$\dddot{Cr}$	52,177	51,60	
$\dot{H}$	9,196	9,26	

besteht. In Wasser zersetzt sich dies Salz langsam unter Abscheidung neutralen Salzes, namentlich wenn die Lösung verdünnt ist.

Verdunstet man nach Ausscheidung des neutralen Salzes im luftleeren Raum, so krystallisirt zuerst etwas zweifach-chromsaurer Baryt, dann aber ein saureres Salz, welches jedoch nur in Verbindung mit chromsaurem Kali krystallisirt: $2(\dot{Ba}\dddot{Cr}_3 + \dot{H}) + \dot{K}\dddot{Cr}_3 + \dot{H}$.

Chromsaurer Kalk. Vermischt man neutrales Chlorcalcium mit $\dot{K}\dddot{Cr}$, so scheidet sich bei langsamem Verdunsten ein körniges Salz aus von schön hochgelber Farbe, löslich in viel Wasser und beim Erhitzen decrepitirend. Es besteht aus:

		Berechnet.	
$\dot{Ca}$	28,234	28,72	
$\dot{K}$	9,659	9,62	$= 5\dot{Ca}\dddot{Cr} + \dot{K}\dddot{Cr}$
$\dddot{Cr}$	61,018	61,66	
K Cl	0,089		

Reinen chromsauren Kalk konnte der Verfasser nur durch Behandlung von kohlensaurer Kalkerde mit Chromsäure erhalten.

Saure chromsaure Kalkerde erhält man durch Auflösen des neutralen Salzes in Chromsäure und Verdunsten im Exsiccator. Es bildet schön rothe Krystalle, die höchst diliquescirend sind, ihr Krystallwasser vor dem Schmelzen verlieren, beim Schmelzen rothbraun fliessen und sich wie das zweifach-chromsaure Kali beim Erstarren verhalten.

Die Analyse lieferte folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	
$\dot{Ca}$	17,650	18,062	
$\dddot{Cr}$	65,014	64,602	$= \dot{Ca}\dddot{Cr}_2 + 3\dot{H}$
$\dot{H}$	17,355	17,336	

Diese Salze wurden vom Verf. auf folgende einfache Weise analysirt: er mischte sie mit pulverisirtem Salmiak zusammen und erhitzte ganz vorsichtig das Gemenge in einer hinreichend langen Proberöhre im Sandbad. Bei vorsichtiger Arbeit hat man nicht zu befürchten, dass sich Chromacichlorid verflüchtige, falls man etwa das Chromoxyd direkt bestimmen wollte.

---

17) Bestimmung des Zinns mittelst titrirter Lösung von übermangansaurem Kali

hat St. Léger (*Journ. de Pharm. 3. Sér. XXIV, p. 20*) versucht und sie sehr genau gefunden, besonders deshalb, weil die Farbe nach vollendeter Ueberführung des Zinnoxyduls in Oxyd so auffallend die Beendigung der Reaction anzeigt. Man verfährt auf die zur Ausführung solcher Operation bekannte Weise und sorgt nur dafür, dass durch Zusatz von Zink zur salzsauren Lösung alles Zinn in Chlorür verwandelt und dass kein Eisen anwesend ist; oder wenn Eisen da ist, so macht man zwei Bestimmungen, eine für das Eisen, indem alles Zinn entfernt war und die andere mit dem eisenhaltigen Zinn. Man

vermeidet also nach dem Zusatz des Zinks einen Ueberschuss der Salzsäure, dann bleibt alles Zinn gefällt.

---

18) *Meteoreisen von Cosby-Creek.*

C. A. Joy (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, 39) hat dieses Meteoreisen, im Besitz von A. Troost in Nashville und von diesem beschrieben (s. Partsch, Silliman und Clark) analysirt. Die 112 Pfund schwere Masse wurde in Tennessee gefunden und hat die grösste Aehnlichkeit mit dem Eisen von Arva. Es ist bis ziemlich in die Mitte hinein in Brauneisenstein verwandelt, in dem sich gelblich-weisse, glänzende, biegsame Blätter von *Schreibersit* befinden. Angeätzt kommt eine ausgezeichnete feinlinige parallele Streifung zum Vorschein.

Mit warmer Chlorwasserstoffsäure digerirt, löst sich das Eisen unter Spuren von Schwefelwasserstoffentwicklung nur theilweis auf. Es bleibt ein schwarzes, flockiges, magnetisches Pulver zurück, welches Phosphor, Nickel, Eisen, Graphit und Quarz enthielt und 3,21 p. C. der Masse betrug.

Die quantitative Analyse ergab in 100 Th.:

Eisen	91,635
Nickel	5,846
Kobalt	0,809
Phosphor	0,195
Kupfer } Zinn }	0,219
Mangan	0,092
Graphit	0,798
Quarz	0,079
Schwefel	?
	99,673

Der Graphit wurde durch Verbrennung des Rückstands in Sauerstoff und Binden der Kohlensäure an Baryterde bestimmt.

---

19) *Vanadinhaltiger Eisenstein.*

A. Müller (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, 127) hat nen Eisenstein untersucht, der auf einer zwischen Alfeld und imbeck gelegenen Hütte verarbeitet wird und bei Eschwege richt. Es ist ein kleinkörniges Bohnerz, dessen abgesiebte und waschene Körner das Material zur Analyse darboten.

Die Analyse ergab in 100 Th.:

$\dddot{\text{Fe}}$	67,8
$\dddot{\text{Al}}$	8,5
$\dot{\text{Ca}}$	2,8
$\dot{\text{Mg}}$	0,8
$\dot{\text{Mn}}$	0,7
$\dot{\text{K}}$	0,3
$\dot{\text{H}}$	10,3
$\dddot{\text{Si}}$	7,9
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$	2,3
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{As}}$	0,1
$\dddot{\text{V}}$	0,1
Chrom, Molybdän, Kupfer	Spuren
	101,6

Bei der Reduction im Kohlentiegel erhielt man 48,8 p. C. m Gewicht des Eisensteins Regulus von 7,088 spec. Gew.

Das auf der Hütte aus diesem Eisenstein gewonnene Rohsen enthielt Vanadin, Chrom, Molybdän, Arsenik, Phosphor, licium, Mangan, Calcium, Magnesium, Aluminium und Kohnstoff.

Das aus diesem Roheisen durch den Frischprocess gewonne Stabeisen ist meist ausserordentlich zähe, obwohl es sicher chweisbar Vanadin und auch Spuren der andern Metalle entilt. —

Die Schlacke vom Frischprocess enthielt weniger Vanadin, ls das Stabeisen, dagegen über 3 p. C. Phosphorsäure und 0,7 . C. Arseniksäure.

20) *Palladiumcyanür und Cyansilber*

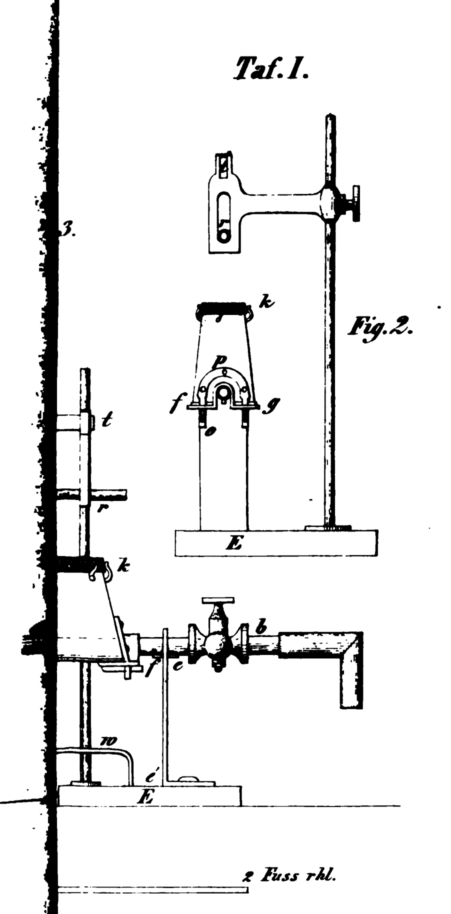
haben nach Béchamp (*Journ. de Pharm. 3. Sér. XXIII,* 413) ein eigenthümliches Verhalten gegen Schwefelwasserstoff, welches jene beiden Metalle dem Kupfer zur Seite stellt.

Giesst man in eine Lösung von salpetersaurem Palladiumoxydul Cyankalium in geringem Ueberschuss, so dass Palladiumcyanür gelöst wird, so entsteht durch einen grossen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium kein Niederschlag, selbst nicht beim Kochen oder nach 24 Stunden Stehenlassens. Aus dieser Lösung fällt, wenn man keinen zu grossen Ueberschuss von Cyankalium angewendet hat, Salpeter- oder Salzsäure sogleich Schwefelpalladium. Wenn man aber die Lösung des salpetersauren Palladiumoxyduls zuerst mit kohlensaurem Natron bis zu schwach alkalischer Reaction versetzt und dann mit Cyankalium, so bleibt nicht nur Schwefelwasserstoff sondern auch nachher Salpetersäure ohne alle Wirkung. So verhält sich bekanntlich auch Kupfer, nur wird dieses aus der cyanschwefelwasserstoffhaltigen Lösung stets durch Salpetersäure gefällt und sein Sulfuret wird durch Cyankalium gelöst, was beim Palladium nicht zutrifft.

Das Schwefelsilber wird für unlöslich in Cyankalium gehalten, dies ist es aber nicht, wenn es aus sehr verdünnter Lösung gefällt wurde. Auch Cyansilber, in grossem Ueberschuss von Cyankalium gelöst, wird durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht gefällt, hat man aber nur eben die zur Lösung hinreichende Menge Cyankalium genommen, so fällt Schwefelsilber.

Sehr merkwürdig ist aber folgende Thatsache: wenn das Cyankalium eine Spur Schwefelkalium enthält, so dass die Lösung des Doppelcyanürs etwas schwarz gefärbt ist, dann fällen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium Schwefelmetall. Oft bewirkt auch der Zusatz einer grossen Quantität Wasser eine solche Fällung plötzlich.

Quecksilber-, Blei-, Wismuth- und Cadmiumsalze verhalten sich ganz anders und man kann von diesen daher das Palladium auf die oben angeführte Weise vielleicht zweckmässiger trennen, als auf die andere analytische Methode.



Journal f. prakt. Chemie Band LX. Heft 1.



IX.

Produkte der trocknen Destillation des Zuckers.

Von

C. Völckel.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXV, 59. LXXXVI, 63.)

Der Zucker liefert bei trockner Destillation eine Flüssigkeit, die, wie das Destillat des Holzes, sauer und braun gefärbt ist, aus ihr setzt sich nach einiger Zeit ein dickflüssiges dunkelbraunes Liquidum ab und die Flüssigkeit darüber ist klar. Da der Zucker beim starken Erhitzen sich sehr aufbläht, so muss man nicht mehr als ungefähr 2—3 Pfund auf einmal aus einer geräumigen Blase destilliren.

Die rückständige Kohle beträgt 32—34, das saure Destillat 50—54 p. C. vom Gewicht des Zuckers, das übrige sind Gase.

Der Verf. hat das saure wässrige Destillat sammt dem dickflüssigen Oel der Destillation unterworfen und erhielt zuerst (A) eine gelbliche Flüssigkeit, die aus flüchtigen Verbindungen von einem Siedepunkt unter 100° bestand, dann (B) ein saures Wasser mit einem schweren gelben Oel, im Rückstand blieb $^1/_6$ der angewendeten Substanz in Gestalt einer dickflüssigen, rothbraunen Masse (vom Verf. Zuckertheer genannt).

Die Flüssigkeit (A) ist ein Gemenge von Essigsäure, Aceton und wahrscheinlich Aldehyd; mit Kali neutralisirt und über Chlorcalcium getrocknet beginnt sie bei 30° zu destilliren und geht bei 65° fast völlig mit gelber Farbe über, riecht durchdringend aldehydähnlich, reducirt salpetersaures Silberoxyd, ver-

harzt sich mit Kali, enthält aber keinen Holzgeist, weder frei noch in Verbindung.

Das gelbe Oel (B), aus Wasser mit etwas Kali rectificirt, bleibt gelb; über Chlorcalcium entwässert, beginnt es bei 120° zu kochen, der Siedepunkt steigt schnell auf 160° und bis dahin destillirt ungefähr $^1/_{10}$ über. Bei 162° geht die Hälfte über und bei 180° bleibt nur eine geringe Menge stark gefärbtes Oel im Rückstand. Das bei 160° Uebergegangene brennt mit russender Flamme, löst sich in Alkohol und Aether, reagirt neutral, reducirt salpetersaures Silberoxyd, verharzt sich mit Kali, hat 1,005 spec. Gew. bei 15° und wird von Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt.

Die Analyse ergab in 100 Th.:

C	63,10
H	6,63
O	30,27

Der Theil, dessen Siedepunkt bei 162° C. liegt, ist nichts anderes als Furfurol, es riecht stark ähnlich wie Zimmtöl, hat spec. Gew. = 1,134, löst sich in Wasser, reagirt neutral, reducirt salpetersaures Silberoxyd beim Erwärmen und besteht in 100 Th. aus:

			Berechnet nach:	
C	62,61	62,72	62,50	$C_{15}H_6O_6$
H	4,46	4,40	4,17	
O	32,93	32,88	33,33	

Mit Ammoniak giebt es Furfuramin, mit concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt es sich unter Abscheidung eines schwarzen humusähnlichen Körpers.

Das bei 168° übergegangene Oel hat 1,15 spec. Gew. und riecht weniger stechend, ist aber auch nur Furfurol, wahrscheinlich mit etwas eines flüchtigen Oels, vielleicht Bittermandelöl verunreinigt. Auch das zwischen 170 — 180° übergegangene Destillat verhält sich gegen Reagentien wie Furfurol, obwohl es 64,08 p. C. Kohlenstoff enthielt. Es scheint demnach mehre Furfurole zu geben von ungleichem Siedepunkt.

20 Pfund Zucker gaben von dem Oel von 60—65° Siedepunkt 8 Grm. und von dem Oel von 100 — 160° Siedepunkt 10 Grm.

Das saure wässrige Destillat (B) enthält etwas Furfurol gelöst und besteht aus reiner Essigsäure und einer gepaarten Essigsäure, die, isolirt, sich leicht zersetzt und in ihren Salzen von den essigsauren nicht zu trennen ist. Ihr Paarling ist *Assamar*, welcher sich bei Zusatz von starken Basen und Erwärmen als gelbbraune Substanz abscheidet. Man erhält sie reichlicher aus dem Zuckertheer, wenn dieser mit kohlensaurer Kalkerde neutralisirt und im Wasserbade verdampft wird. Aus dem syrupartigen Rückstand zieht absoluter Alkohol eine rothbraune Substanz neben dem Assamar aus und wenn die alkoholische Lösung mit Aether versetzt wird, so lange noch Trübung eintritt, so scheidet sich essigsaure Kalkerde und die rothbraune Substanz aus, und nach dem Verdampfen der Lösung und Behandlung mit wasserfreiem Aether erhält man eine gelbe Lösung, die, unter der Luftpumpe verdampft, das Assamar als gelbrothen durchsichtigen Syrup hinterlässt. Es ist nicht fest zu erhalten, ist sehr hygroskopisch, fängt bei 120° an sich zu zersetzen und gab bei der Analyse Zahlen, die der Formel $C_{28}H_{11}O_{11}$ nahezu entsprechen. Es wird durch Alkalien und Säuren leicht zersetzt und darin weicht es von Reichenbach's Assamar wesentlich ab. Wird das Assamar mit Salzsäure erhitzt, so destillirt Ameisensäure und ein flüchtiges Oel vom Geruch des feinen Rums ab, im Rückstand bleibt eine braune Substanz, die mit Kali eine schwer lösliche Verbindung eingeht und eine in die Reihe der Humuskörper gehörige Säure zu sein scheint, deren Zusammensetzung aber schwankt. Bei besondern Versuchen des Verf., die Humussubstanz aus Zucker und Säure darzustellen, wurde es ihm wahrscheinlich, dass Mulder's Ulminsäure ein Gemenge aus braunrothen, in Weingeist ungleich löslichen Substanzen ist, von denen eine mit dem aus der Zersetzung des Assamars entstehenden rothbraunen Körper identisch ist.

Die rothbraunen Substanzen, welche sich aus dem sauren rohen Destillat (B) bei erneuertem Erhitzen und beim Vermischen des Zuckertheers mit Wasser absetzen, sind Zersetzungsprodukte theils des Furfurols und Assamars, theils der flüchtigen Oele. Sie sind in Weingeist und verdünntem Kali theils leicht, theils schwer löslich, und wenn sie weich erhalten werden, noch mit Assamar gemengt. Ein in Aether unlöslicher, in Weingeist löslicher rothbrauner Körper erweicht nicht in Wasser, löst sich

aber ein wenig darin, röthet Lakmuspapier und giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelbbraunen Niederschlag. Er soll identisch sein mit dem sauren Brandharz des Holztheers und diesem wie dem Zuckertheer die eigenthümliche Farbe mittheilen.

Aus dieser Untersuchung zieht der Verf. den Schluss, dass mit Ausnahme der secundären Zersetzungsprodukte, wie des Acetons und der flüchtigen Oele, die wahrscheinlich durch die dem Zucker beigemengte Kalkerde entstehen sollen, die Zersetzungsprodukte noch die analoge Zusammensetzung des Zuckers besitzen, sie enthalten noch Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, wie sie Wasser bilden. Zuerst bildet sich aus dem Zucker Caramel, $C_{12}H_9O_9$, dann Caramelan, $C_{24}H_{13}O_{13}$ (eine schwarze, in Wasser und Weingeist unlösliche Substanz), jenseits 300° entstehen Furfurol, Essigsäure und Wasser, endlich beim Glühen Gasarten. Der theerartige Körper ist eigentlich nur Furfurol, durch aufgelöste Zersetzungsprodukte des letztern dunkel gefärbt, er ist an und für sich nicht flüchtig, sondern bildet sich erst an den heissen Wänden der Retorte und wird durch die nachdringenden Wasserdämpfe mit übergerissen.

Die Gase, welche gegen das Ende der Destillation mit übergehen, bestehen nach dem Verf., soweit sie von Kali nicht absorbirt werden, aus Kohlenoxyd und Einfach-Kohlenwasserstoff in den Verhältnissen von 82 : 18, 80 : 20 und 72 : 28.

X.

Die Produkte der Destillation des Holzes.

Von

C. Völckel.

(Ann. d. Chem. und Pharm. LXXXVI, 66.)

1. Der Holzessig.

Das bekannte rothbraune Destillationsprodukt des Holzes, der rohe Holzessig, ist von unangenehm saurem Geschmack, trübt sich beim Vermischen mit Wasser und besteht aus einer

grossen Anzahl theils flüchtiger, theils nicht flüchtiger Körper, von denen letztere Zersetzungsprodukte der flüchtigen Oele, besonders des Paarlings einer gepaarten Essigsäure, sind; sie bedingen die Farbe des rohen Holzessigs und bleiben bei der Destillation desselben als Theer, oder bei weiterer Destillation des Theers als Pech zurück.

Wird roher Holzessig mit Kali gesättigt, so scheidet sich anfangs vorübergehend, dann bleibend ein brauner Körper aus, und der eigenthümliche Geruch des Holzessigs verschwindet. Salpetersaures Silberoxyd wird durch rohen Holzessig schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen und Zusatz von Ammoniak, reducirt. Mit concentrirter Schwefelsäure trübt er sich und färbt sich dunkler, mit chromsaurem Kali tiefbraun.

Wenn roher Holzessig destillirt wird, so gehen zuerst Holzgeist, Aceton und die flüchtigen Oele über, dann schwach saures, gelbliches Wasser, von ausgeschiedenem Oel getrübt, endlich stark saures Wasser. Das Destillat ist bis zu Ende gelblich. In der Retorte bleibt eine syrupdicke, rothbraune Flüssigkeit von saurem und schwach bitterm Geschmack, der *Holzessigtheer*, der sich mit Wasser trübt.

Der Geruch des Destillats ist wie der des rohen Holzessigs und rührt von flüchtigen Oelen, Furfurol, Kreosot u. s. w. her. Diese werden bei neuen Destillationen theilweis zersetzt, aber selbst nach 4 Destillationen war das Destillat immer noch gelblich gefärbt. Aether nimmt diese Farbe weg und bei wiederholter Anwendung auch den eigenthümlichen Geruch.

Der destillirte Holzessig enthält dieselbe gepaarte Essigsäure wie das Destillationsprodukt des Zuckers (s. dies. Journ. LX, pag. 67), aber mehr freie Essigsäure als dieses. Wird er mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt, so färbt er sich dunkel und trübt sich vorübergehend, bald aber dauernd, indem ein gelbbrauner Körper sich ausscheidet, ein Zersetzungsprodukt der flüchtigen Oele. Mit Kalkhydrat zeigen sich dieselben Erscheinungen, bei Verdampfen der Kalklösung scheiden sich neben essigsaurem Kalk gefärbte Krystalle der gepaarten Essigsäure-Verbindung aus, Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure verhindert die Bildung des gelben Körpers etwas. Erhitzt man das Kalksalz, so wird der Paarling der Essigsäure zerstört, während die

Essigsäure noch keine Zersetzung erleidet. Darauf beruht die Reindarstellung der Essigsäure aus Holzessig (s. dies. J. LVII, p. 381). Bei Zusatz von Salpetersäure zum erhitzten Kalksalz wird der Paarling, das Assamar, zersetzt und es bilden sich Ameisensäure und etwas flüchtiges Oel vom Geruch des feinen Rums. Die gepaarte Essigsäure ist es, welche die Färbung mit concentrirter Schwefelsäure und die Reduction des salpetersauren Silberoxyds und des chromsauren Kalis bewirkt; sie ist auch die Ursache der Färbung des braunen Bleizuckers, welcher aus destillirtem Holzessig dargestellt wird.

2. Flüchtige Oele des Holzessigs, schwerer als Wasser.

Man erhält sie aus dem zuvor von Holzgeist und Aceton befreiten destillirten Holzessig durch Ausziehen mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung. Es scheidet sich aus dem gelben, sauren Rückstand bei Zusatz von Wasser ein gelbes, in Wasser untersinkendes Oel aus. Dieses ist identisch mit dem, welches Schweizer aus rohem Holzgeist darstellte; es riecht nach geräuchertem Fleisch, löst sich in Kali unter Verbreitung eines betäubenden Geruchs (von einer organischen Basis herrührend); die Kalilösung setzt nach kurzer Zeit einen gelben Körper ab, der Pyroxanthin enthält, und liefert, von letzterm abfiltrirt, bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure eine andere braune Substanz und zugleich Geruch nach Kreosot.

Dieses Oel ist also ein Gemenge von einem eigenthümlichen Oel (*Pyroxanthogen*), welches durch Kali in Pyroxanthin übergeht, von Kreosot und mehren andern, in Kali theils löslichen, theils unlöslichen Oelen, letztere wahrscheinlich mit den Oelen von der Destillation des Zuckers: Furfurol u. s. w. identisch.

3. Flüchtige Flüssigkeiten des Holzessigs.

Wenn das erste gelbliche und ätherartig riechende Destillat von Holzessig nochmals im Wasserbade destillirt wird, so enthält das Destillat davon alle diejenigen flüchtigen Körper, deren Siedepunkt unter 100° liegt, ausserdem geringe Mengen der Oele, die man aus dem Holztheer gewinnen kann und Eupion zu nennen pflegt. Jenes Destillat enthält nun wesentlich essigsaures Methyloxyd und die Acetone (Aceton, Xylit, Mesit etc.) und wird

Holzgeist genannt. Die gelbliche Farbe rührt von der geringen Menge flüchtiger Oele her, die schwerer als Wasser sind, und von einer flüchtigen Flüssigkeit, die sich wie die aus dem Zucker verhält (s. dies. Journ. Bd. LX, p. 66). In den Fabriken wird der rohe Holzgeist auf zweierlei Weise dargestellt, entweder bei der Darstellung des braunen Bleizuckers oder indem das bei der Destillation des rohen Holzessigs zuerst Uebergehende besonders aufgefangen wird. Der rohe Holzgeist trübt sich mit Kali, indem die Furfurole und das Pyroxanthogen zersetzt werden. Im Grossen sucht man diese Zersetzung zugleich mit der des essigsauren Methyloxyds durch Kalk zu bewerkstelligen. Indessen gelingt dieses nur vollständig, wenn man das bessere Verfahren, mehrmalige Destillation über Kalk und dann über Kalkbrei und kohlensaures Natron, einschlägt. Wird dann der so behandelte Holzgeist mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure (um Ammoniak und eine organische Basis zu binden) destillirt und das Destillat über Aetzkalk rectificirt, so enthält das Produkt nur noch Aceton, Xylit, Mesit und deren Zersetzungsprodukte. Von den Acetonen ist der Holzgeist nie völlig frei zu erhalten, weil auch sie zu geringem Antheil sich mit Chlorcalcium verbinden und die Chlorcalciumverbindung sich als dicke Kruste an die Wände des Destillationsgefässes anlegt, wodurch das Innere keine höhere Temperatur als 80° C. bekommt. Wird daher der aus seiner Chlorcalciumverbindung abgeschiedene Holzgeist über gepulvertem Aetzkalk destillirt, so geht zwischen 60—70° C. das Meiste über, dann steigt aber der Siedepunkt schnell bis 100°. Man muss daher das zuerst und zuletzt Uebergegangene besonders auffangen und das mittlere Destillat bis zu constant werdendem Siedepunkt umdestilliren. Durch jahrelanges Stehenlassen mit Aetzkalk werden die Acetone im Holzgeist auch nicht zerstört und daher ist Wöhler's Verfahren das einzig richtige zur Darstellung reinen Holzgeistes.

Der Verf. hat den nach seiner Methode dargestellten Holzgeist, der bei 0,712 Mm. Barometerstand bei 64° C. kochte und bei 15,5° C. 0,796 spec. Gew. hatte, analysirt und fand:

		Berechnet.
C_2	37,63	37,50
H_4	12,55	12,50
O_2	49,82	50,00

4. *Holzessigtheer.*

So nennt der Verf. den rothbraunen Rückstand von der Destillation des Holzessigs. Wird er mehrmals mit heissem Wasser behandelt, um Essigsäure, Assamar, Kreosot und flüchtige Oele zu entfernen, so erstarrt die Masse bei gewöhnlicher Temperatur und besteht wie die Substanz vom Zuckertheer (s. dies. Journ. Bd. LX, p. 67) aus einem rothbraunen, in Aether mit gelber Farbe und einem in Alkohol löslichen braunen Körper.

Der rothbraune Stoff riecht stark nach Pech, erweicht in der Wärme, wird aber, mehre Tage einer Temperatur von 100° ausgesetzt, fest und riecht nicht mehr. Obwohl anscheinend ein Gemenge, hat doch der Verf. eine Analyse davon gemacht und fand in 100 Th. 70,36 Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff und 22,24 Sauerstoff.

Der braune Stoff, in Alkohol gelöst, reagirt sauer und wird durch essigsaures Bleioxyd braun gefällt. Aus der alkoholischen Lösung durch Verdampfen erhalten riecht er schwach nach Pech, verliert jedoch diesen Geruch, wenn er in Kali gelöst, daraus mit Salzsäure gefällt und einige Zeit mit Wasser gekocht wird. Er hat nun dieselbe Farbe wie der aus dem Zuckertheer erhaltene rothbraune und gleicht diesem auch in der Zusammensetzung; er enthielt in 100 Th. 64 p. C. Kohlenstoff, 5 p. C. Wasserstoff und 31 p. C. Sauerstoff. Er ist wahrscheinlich aus dem Assamar durch Austreten von Wasser und Ameisensäure entstanden. Aus dem Holzessigtheer lässt sich Assamar nicht so reichlich und rein als aus Zuckeressigtheer erhalten und hat auch einen unangenehm bittern Geschmack.

5. *Holztheer.*

Die zähe dunkelbraune Flüssigkeit, die aus dem rohen Holzessig in der Ruhe sich absondert, ist ein Gemenge sehr verschiedenartiger Körper. Bei ihrer Destillation gehen mit saurem Wasser zuerst flüchtige gelbe Substanzen (Eupion) über, meist Zersetzungsprodukte der Essigsäure, dann ein dickes gelbes Oel, welches als charakteristischen Bestandtheil Kreosot enthält. Ist die Hälfte abdestillirt, so wird der Rückstand beim Erkalten fest und ist nun das, was man schwarzes Pech nennt.

Das erste gelbe Destillat beginnt bei 60° C. zu sieden, der Kochpunkt steigt aber schnell auf 100° und zuletzt über 200°. Das Produkt ist ebenfalls gelb von einer geringen Menge flüchtiger, durch Kali zersetzbarer Oele, die farblosen Bestandtheile sind Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung nC_3H_2 und sauerstoffhaltige Verbindungen.

Das dicke gelbe Oel löst sich in Kalilauge und giebt dabei eine leichtere Flüssigkeit, die auf der Lösung schwimmt. Beim Kochen der Kalilauge erfolgt Ausscheidung unlöslicher Stoffe (Pyroxanthin) und Verflüchtigung einer organischen Basis und eines Oels, was grösstentheils aus Kapnomor besteht. Wird die kalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so scheidet sich Kreosot ab und geht beim Destilliren schwach gelb gefärbt über.

Eine grössere Menge *Kreosot* erhält man aus dem schweren gelben Theeröl der Holzessigfabriken, wenn das Destillat wiederholt in Kali gelöst, gekocht und mit Schwefelsäure wieder abgeschieden und mit Wasser abdestillirt wird. Wird dieses beim Aufbewahren sich noch färbende Kreosot mit concentrirter Kalilauge gelöst, so erleidet die Lösung bei Zusatz von Wasser Trübung und aus der abgesonderten gefärbten Kreosotlösung destillirt mit Wasser farbloses Oel, das Kapnomor, über.

Wird die gefärbte Kreosotlösung nicht ganz völlig mit Schwefelsäure neutralisirt und destillirt, so geht mit dem Wasser farbloses Kreosot über und im Rückstand bleibt eine pechartige Substanz und eine schwach alkalische Flüssigkeit, die bei weiterer Abstumpfung noch etwas übelriechendes Kreosot abscheidet, dessen Geruch von einer flüchtigen fetten Säure bedingt wird.

Destillirt man grössere Mengen Kreosots für sich, so fängt es bei 100° an zu kochen und es geht mit Wasser Kreosot über, bis bei 195—200° wasserfreies Kreosot übergeht, dann steigt das Thermometer, bei 208° geht noch farbloses Kreosot über, bei 220° eine kleine Menge braunschwarzer Substanz, die fest wird und noch Kreosot enthält. Das bei 208° überdestillirte Kreosot färbt sich beim Umdestilliren und lässt einen kleinen dickflüssigen Rückstand. Wenn nur kleinere Mengen Kreosots destillirt werden, so geht dasselbe fast ohne allen Rückstand über.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat in 100 Th.:

	1.	2.	3.	Atome.	Berechn.	
C	72,48	72,53	72,35	24	72,72	$C_{24}H_{13}O_4 + \dot{H}$
H	7,04	7,10	7,16	14	7,07	
O	20,48	20,37	20,49	5	20,21	

1. hatte den Siedepunkt zwischen 202—205° C., 2. Siedepunkt 204—206° C., 3. Siedepunkt 206—209° C. Das Aequivalent wurde aus der basischen Bleiverbindung bestimmt, die sich bei Zusatz von verdünntem essigsauren Bleioxyd zu ammoniakalischer Kreosotlösung als weisser Niederschlag ausscheidet und bei 100° getrocknet aus $\dot{P}bC_{24}H_{13}O_4 + 2\dot{P}b$ besteht. Die Analysen ergaben 63,89 und 63,7 p. C. Bleioxyd und folgende Zusammensetzung, welche mit der danebenstehenden berechneten gut übereinstimmt:

			Berechnet.
C	27,27	27,41	27,50
H	2,53	2,51	2,47
O	6,31	6,38	6,31
$\dot{P}b$	63,89	63,70	63,89

Reines Kreosot ist farblos und an der Luft unveränderlich, hat bei 15,5° C. ein spec. Gew. = 1,076 (Reichenbach 1,037 bei 20° C.) und verhält sich sonst wie schon früher bekannt.

Das auf die vorher angegebene Weise aus dem rohen Kreosot erhaltene *Kapnomor* stimmt zwar in vielen Eigenschaften mit dem von Reichenbach beschriebenen überein, weicht aber in manchen davon ab, vielleicht weil Reichenbach durch Reinigung mit Schwefelsäure ein Zersetzungsprodukt veranlasste.

Das mit Wasser überdestillirte Kapnomor (s. oben) wird einige Male mit concentrirter Kalilauge (zur Entfernung des Kreosots) behandelt, mit Wasser destillirt, mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt (zur Entfernung einer flüchtigen Basis) und endlich über Chlorcalcium entwässert und für sich destillirt.

Das farblose Oel beginnt bei 180° zu kochen und zwischen 200—208° destillirt Kapnomor vollständig über; im Rückstand bleibt ein dunkles dickflüssiges Oel. Das übergegangene, in drei Portionen aufgefangene Kapnomor, wovon 1. bei 200—202° C.,

2. bei 202—204° C. und 3. bei 204—208° C. überdestillirt waren, gab folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

				Berechn.	Atome.
C	81,16	81,18	81,31	81,64	20
H	7,89	7,81	7,77	7,48	11
O	10,95	11,01	10,92	10,88	2

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der des Kreosots, so ist Kapnomor = Kreosot weniger Essigsäure $C_{24}H_{14}O_5 - C_4H_3O_3 = C_{20}H_{11}O_2$, und in der That erhält man bei Destillation der trocknen Kaliverbindung des Kreosots ein dem Kapnomor ganz ähnliches Oel.

Wahrscheinlich ist Kapnomor mit Kreosot im Theeröl chemisch verbunden, weil es sich mit letzterem in Kali löst, was es im freien Zustande nicht thut.

Das Kapnomor ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und 0,995 spec. Gewicht bei 15,5° C., wird bei längerem Aufbewahren gelblich, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe, die beim Vermischen mit Wasser wieder verschwindet, und bekommt dann einen nach Reichenbach dem Kapnomor eigenthümlichen Geruch. In geringer Menge ist auch in den bei der Destillation des Holztheers erhaltenen Oelen von 170—180° C. Siedepunkt Kapnomor enthalten.

Das Pikamar, Cedriret und Pittakall Reichenbach's konnte der Verf. in dem Theer des Buchenholzes nicht entdecken.

6. *Das Pech.*

Der Geruch dieses bekannten Körpers rührt von einem sehr schwer flüchtigen Oele her. Es löst sich das Pech bis auf geringen Rückstand in Weingeist und Kali und enthält ausser den oben erwähnten Kohlenwasserstoffen mehre Harze, ein wenig Kreosot und eine oder mehre organische Basen, Zersetzungsprodukte des Assamars.

Wird die alkalische Lösung des Pechs gekocht, so geht mit Wasser etwas gefärbtes Oel von betäubendem Geruch über, was sich in verdünnten Säuren grösstentheils löst. Versetzt man die alkalische Pechlösung mit Salzsäure, so giebt sich der Geruch der oben erwähnten flüchtigen fetten Säure zu erkennen. Die

dabei ausgeschiedene schwarze Masse wird in der Wärme weich und enthält Kreosot und flüchtige Oele, wovon man sie durch wiederholte Behandlung auf dieselbe Art so befreien kann, dass sie nun schwarz, pulverförmig, nicht mehr erweichend und nach längerem Kochen mit Salzsäure fast unlöslich in Weingeist und verdünntem Kali ist. Im feuchten Zustande röthet sie Lakmuspapier, geht mit Kali eine schwer lösliche Verbindung ein und besteht in 100 Th. aus 65,04 Kohlenstoff, 4,89 Wasserstoff und 30,07 Sauerstoff.

Vergleicht man die Destillationsprodukte des Holzes mit denen des Zuckers, so haben sie gemein die Essigsäure, freie und gepaarte, Assamar und dessen Zersetzungsprodukte und Furfurole. Aceton aber, so wie Xylit, Holzgeist, viele flüchtige Oele, sind nur Destillationsprodukte des Holzes.

Was die Entstehung des Holzgeistes anlangt, so betrachtet ihn der Verf. als Zersetzungsprodukt der Essigsäure, da seine Menge kaum 1 p. C. vom Gewicht des Holzes beträgt und sein Vorkommen unter andern Zersetzungsprodukten der Cellulose und analoger Bestandtheile des Holzes nicht beobachtet wurde. Er kann aus Essigsäure entweder unter Ausscheidung von Kohlenoxyd ($C_4H_4O_4 - 2\dot{C} = C_2H_4O_2$) oder unter Aufnahme von Wasser und Ausscheidung von Kohlensäure ($3C_4H_4O_4 + 4\dot{H} = 4C_2H_4O_2 + 4\ddot{C}$) sich bilden. Letzteres erscheint dem Verf. am wahrscheinlichsten. Kreosot und Pyroxanthogen betrachtet er als Zersetzungsprodukte der Harze im Holz, den Theer, das Kapnomor, Paraffin, Chrysen, Pyren und die Kohlenwasserstoffe Cahours's (die er übrigens nicht aufzufinden vermochte) als secundäre Produkte der ersterwähnten Stoffe, namentlich des Paarlings der Essigsäure. Die freie Essigsäure liefert den Holzgeist, die Acetone, die leichten flüssigen Oele des Holztheers und die Kohlenwasserstoffe nC_3H_2, die Furfurole, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe nC_2H, das Kreosot aber Kapnomor und Paraffin u. s. w.

Je kürzer und voluminöser daher die Destillationscylinder sind, um so weniger erleiden die zuerst gebildeten Produkte durch die glühenden Wände eine Zersetzung und man erhält reichere Ausbeute an Theer, Essigsäure, Kreosot und Pech.

Im Gegentheil erhält man mehr Ausbeute an Kohlenwasserstoffen von reichem Kohlengehalt, die sich vorzüglich als Beleuchtungsmaterial eignen.

XI.

Ueber die flüchtigen Oele des Buchenholz-Theers.

Von

C. Völckel.

(Ann. d. Chem. und Pharm. LXXXVI, 331.)

Zur Vervollständigung seiner vorstehend mitgetheilten Untersuchungen über die Destillationsprodukte des Holzes (s. dies. Journ. LX, p. 68) theilt der Verf. noch Einiges über die flüchtigen Oele des Buchenholztheers mit.

Aus den frühern Versuchen mit dem leichten Theeröl hatte er den Schluss gezogen, dass die zwischen 100° und 200° C. überdestillirende Flüssigkeit aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen nC_3H_2 und sauerstoffhaltigen Oelen, welche letztere als Oxydationsprodukte der Kohlenwasserstoffe zu betrachten seien, bestehe. Er überzeugte sich aber später, dass diese Ansicht nicht richtig sei und machte daher neue Versuche mit einer grössern Quantität Theeröl, die aus der Fabrik des Herrn Kattmann bezogen war.

Das rohe leichte Theeröl wurde umdestillirt und in drei Theilen aufgefangen, deren erster einen Siedepunkt zwischen 70—100°, der zweite zwischen 100—150° und der dritte 150 bis 200° C. hatte.

Der erste Theil bestand hauptsächlich aus essigsaurem Holzäther und den Acetonen und löste sich bis auf eine geringe Menge einer ölartigen Flüssigkeit in concentrirter Schwefelsäure. Die ölartige Flüssigkeit, für sich destillirt, roch nach Benzin, dessen Bildung der Verf. aus dem Furfurol ableitete ($C_{15}H_6O_6 = C_{12}H_6 + 3\ddot{C}$), betrug aber zu wenig, um es analysiren zu

können. Die in der Schwefelsäure löslichen Substanzen waren dieselben, welche in grösserer Menge aus dem zweiten Theil des Destillats erhalten wurden.

Dieser zweite Theil, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, schied ebenfalls eine ölartige Flüssigkeit ab, die mit Schwefelsäure nochmals behandelt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium entwässert, bei 110° zu kochen begann und bis 150° C. überdestillirte. Das Destillat, was bei 110—130° C. überging, enthielt 90,97 p. C. Kohlenstoff und 9,02 p. C. Wasserstoff, das zwischen 130 — 150° C. Uebergegangene 90,53 p. C. Kohlenstoff und 9,48 p. C. Wasserstoff. Beide stimmen in ihren übrigen Eigenschaften überein, sie riechen wie Benzin, haben brennenden Geschmack, sind leicht löslich in Alkohol und Aether, brennen mit russender Flamme, lösen sich in concentrirter Salpetersäure und langsam auch in Schwefelsäure. Die Analyse führt zu den Formeln $C_{14}H_8$ (Toluol) und $C_{16}H_{10}$ (Xylen), welche Körper Cahours im französischen rohen Holzgeist fand.

Aus der dickflüssigen Lösung des Theeröls in concentrirter Schwefelsäure scheidet Wasser eine ätherartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch aus, die mit Wasser destillirt und über Chlorcalcium entwässert, bei 110° zu kochen anfing und bis 150° überging. Sie wurde in drei Theilen aufgefangen, zwischen 110 bis 125°, zwischen 125 bis 140° und zwischen 140 bis 150°. Der erste Theil hatte die Zusammensetzung des reinen Mesityloxyds (C_6H_5O), der zweite und dritte besassen reichen Kohlenstoff- und geringen Sauerstoffgehalt und waren wahrscheinlich durch Kohlenwasserstoffe der Formel nC_3H_2 verunreinigt. In ihren sonstigen Eigenschaften stimmten alle drei überein.

Aus den frühern Versuchen, in denen das bei 100—150° C. übergegangene Destillat des leichten Theeröls mit weingeistiger Kalilösung behandelt war, ergab sich, dass ausser Benzin, Toluol, Xylen und Mesityloxyden noch andere Substanzen vorhanden sein müssen, die mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff als Mesityloxyd enthalten. Eine Trennung dieser Körper war aber nicht zu ermöglichen.

Der dritte Theil des Theeröls (Siedepunkt 150—200°), mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, löste sich grösstentheils darin auf und schied ebenfalls die früher gefundenen Kohlenwasserstoffe nC_3H_2 ab. Die dickflüssige Schwefelsäure lieferte,

mit Wasser vermischt, eine Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie die oben beschriebene, die wasserfrei bei 150° zu kochen anfing und bei 175° C. überdestillirte. Ihr spec. Gewicht war 0,88 bei +15° C. und ihre Zusammensetzung die des Mesityloxyds. Bei der früheren Behandlung des Destillats von 150 bis 205° C. Siedepunkt mit Kali destillirten aber Flüssigkeiten über, die alle weniger Wasserstoff enthielten, als man aus einem Gemisch von Mesityloxyd mit den Kohlenwasserstoffen nC_3H_2 erhalten muss. Demnach musste in diesen Destillaten eine wasserstoffärmere Substanz beigemengt sein und es zeigte sich aus dem Verhalten gegen Schwefelsäure, dass diese Substanz Kapnomor ist.

Das Resultat dieser wie der frühern Untersuchungen des leichten Theeröls ist also, dass dasselbe aus Substanzen der Formel $nC_6H_6O_2$ (Aceton, Xylit, Mesit etc.), aus Mesityloxyden nC_6H_5O und Kohlenwasserstoffen nC_3H_2 oder C_6H_4 besteht.

Das schwere Theeröl lieferte keine andern Ergebnisse, als früher (s. dies. Journ. LX, p. 68) und die von Reichenbach gefundenen Körper Picamar, Pittakall und Cedriret konnte der Verf. im Buchenholztheer nicht entdecken.

XII.

Beitrag zur Kenntniss des Kreosots und einiger seiner Zersetzungsprodukte.

Von

v. Gorup-Besanez.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, 223.)

Die Frage, ob Kreosot, wie man neuerlich ziemlich allgemein annahm, nichts als unreine Phenylsäure sei oder ein besonderer Körper, hat der Verf. durch eine Untersuchung eines käuflichen Produkts zu entscheiden versucht. Dass bei verschiedenen Verkäufern ein Kreosot in den Handel kam, welches fast

nur Phenylsäure war, ist nicht zu bezweifeln. Es ist aber auch eben so zweifellos, dass ein Produkt von manchen Händlern zu beziehen ist, welches keine Spur Phenylsäure enthält, sondern die Eigenschaften des Reichenbach'schen Kreosots besitzt. Das Material zu seinen Untersuchungen hatte der Verfasser von W. Batka in Prag bezogen, dasselbe wird in Böhmen (in Dobriss) und in Mähren (in Blansko) aus dem Destillationsprodukt des Holzes, vorzugsweise aus Buchenholztheer, bereitet. Es stimmte den äussern Eigenschaften nach vollkommen mit Reichenbach's Kreosot überein, hatte ein spec. Gew. von 1,046 bis 1,049, fing bei 90° C. zu sieden an, wobei eine milchig trübe Flüssigkeit überging, die aus Wasser und einem sehr stinkenden Oele bestand. Bei 160° hörte das Sieden beinahe auf, das zwischen 120—165° Uebergegangene war klar, von eigenthümlichem Geruch, verschieden von dem des rohen Produkts. Bei 199° begann das Kochen wieder und nun destillirte ein öliger Körper über, während das Thermometer bei 203,5° C. eine Zeit lang stehen blieb und dann langsam auf 208° C. stieg. Die letzten Antheile destillirten bei 216° C. über.

Das zwischen 203—208° C. Ueberdestillirte wurde rectificirt, mehre Tage über Chlorcalcium stehen gelassen und dann wieder rectificirt.

Dies Produkt hatte folgende Zusammensetzung:

C	75,32	75,72	75,54	74,76	75,82	75,02	74,78	74,68
H	7,84	7;94	7,85	7,95	7,98	7,95	7,98	7,84
O	16,84	16,34	16,61	17,29	16,30	17,03	17,24	17,48

Es war eine ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von penetrantem rauchähnlichen Geruch und brennendem Geschmack, 1,04 spec. Gew. bei 11,5° C., in Wasser wenig, in Aether, Weingeist und Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen löslich. Löst Schwefel und coagulirt Eiweiss, tödtet in 5—10 Tropfen Thiere sehr schnell unter Convulsionen, conservirt thierische Substanzen. In Ammoniak löslich, aber das Ammoniak in der Wärme verlierend. Kalihydrat löst Kreosot, aber beim Erhitzen entweicht letzteres scheinbar unverändert; alkoholische Kalilösung zersetzt dasselbe beim Erwärmen; eben so schmelzendes Aetzkali und gebrannter Kalk. Eisenchlorid, mit Kreosot ver-

mischt, verändert sich nicht, salpetersaures Silberoxyd wird reducirt, eben so Gold-, Platin-, Quecksilberoxyd- und übermangansaure Salze. Silberoxyd reducirt sich durch einen Tropfen Kreosot unter Entzündung und Explosion. Concentrirte Schwefelsäure löst sich unter purpurvioletter Färbung, in der Lösung ist nur gepaarte Schwefelsäure enthalten, deren Barytsalz sich jedoch bei 30—40° zersetzt. Concentrirte Salpetersäure verharzt das Kreosot und zersetzt es bei Vorsicht in Oxalsäure und Blausäure. Mit Salpeter-Schwefelsäure bildet sich ein wenig eines flockigen weisslich-gelben explosiven Körpers.

Durch Chlorgas wird Kreosot erst milchig trübe, dann braun, endlich purpurroth. Beim Destilliren der gesättigten Flüssigkeit gehen Dämpfe von Salzsäure und sehr wenig ölige Flüssigkeit über, aber es bildet sich kein krystallinisches Produkt. Jod und Brom werden von Kreosot in bedeutender Menge gelöst.

Schwefelsäure und Braunstein oder chromsaures Kali bewirken Bildung kleiner Mengen aromatisch riechender Oele und Verharzung. Ein mit Salzsäure befeuchteter Tannen- oder Fichtenholzspahn färbt sich nicht violett oder blau.

Der Verf. hält wegen des schwankenden Siedepunkts das Kreosot nicht für eine einfache Substanz, aber doch nur für eine in höchst geringem Grade verunreinigte.

Nach seinen Analysen berechnet er als einfachste Formel $C_{26}H_{16}O_4$, welche in 100 Th. verlangt:

C	76,47
H	7,84
O	15,69

Diese suchte er durch Verbindungen des Kreosots mit andern Körpern zu controliren. Die angebliche krystallisirte Verbindung, die durch Kalium oder Kalihydrat entstehen soll, konnte er nicht erhalten. Die Niederschläge mit Bleiessig zeigten zu grosse Differenz im Bleioxydgehalt vom berechneten. Nur durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure wurde ein krystallisirtes Produkt erhalten.

Hexachlorxylon nennt der Verf. das durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltene Produkt. Behandelt man in gelinder Wärme Kreosot mit den genannten Reagentien, so wird es braun und dick und verwandelt sich in eine rothe,

zähe, vogelleimähnliche Masse von durchdringendem Geruch, der die Augen zu Thränen reizt. Nach mehrere Tage langer Einwirkung wird die Masse wieder hell und es setzen sich glänzende gelbe, schuppenförmige Krystalle ab, die aus kochendem Weingeist von 0,82 spec. Gew. umkrystallisirt, als rhombische Tafeln von schwach aromatischem Geruch sich darstellen. Sie sublimiren bei 180—190° unter Hinterlassung eines sehr geringen kohligen Rückstandes; wird die Wärme zu schnell gesteigert, so zersetzen sie sich unter Braunfärbung und sublimiren kupferrothe Nadeln. In Wasser ist die Substanz so gut wie unlöslich, in Aether leicht löslich, in kochendem Weingeist zu $^1/_{171}$ Th. Von Salzsäure wird sie nicht angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure zersetzt. In heisser Salpetersäure ohne Veränderung löslich, in Kalilauge mit rothbrauner Farbe. Wird zur alkalischen Lösung Säure gesetzt, so fällt ein amorpher brauner Niederschlag.

Die Analyse des sublimirten, bei 100° getrockneten Produkts gab in 100 Th.:

							Berechnet.
C	36,88	36,65	36,78	36,69			36,88
H	1,59	1,54	1,51	1,53			1,42
Cl	—	—	—	—	50,62	50,53	20,35
O	—	—	—	—	—	—	11,35

nach der Formel $C_{26}H_6Cl_6O_6$.

In seinen Eigenschaften hat dieser Körper viel Aehnlichkeit mit Chloranil und Bichlorchinon, unterscheidet sich aber von beiden durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure, Kali und Ammoniak, so wie durch den Verflüchtigungsgrad und durch seine Zusammensetzung.

Hexachlorhydroxylon entsteht aus der vorigen Substanz, wenn man sie in Wasser suspendirt, dieses mit schwefliger Säure sättigt und in einer verkorkten Flasche unter bisweiligem Umschütteln so lange stehen lässt, bis die gelben Blättchen verschwunden sind. Dann haben sich bräunlich-weisse vierseitige rhombische Prismen gebildet, die in Aetherweingeist mit schwach gelblicher Farbe sich lösen. Aus dieser Lösung scheiden sich beim allmählichen Verdunsten an den Wänden des Glases dunkelviolette Nadeln aus, die bei auffallendem Licht schwarzgrün aussehen. Bei weiterem Verdampfen der Mutterlauge krystalli-

[glänz]en bräunlich-weisse vierseitige Prismen, die aus Weingeist in [glä]nzenden $1\frac{1}{2}$ Zoll langen Nadeln erhalten werden und der [Su]blimation enterworfen in 100 Th. aus:

C	36,86	36,92	37,02		36,53	Formel $C_{26}H_{10}Cl_6O_6$
H	2,23	2,39	2,38		2,34	
				Cl	49,88	
				O	11,25	

[be]standen. In Wasser sind die Krystalle wenig löslich; das mit [ih]nen gekochte Wasser färbt sich später schmutzig violett. Diese Umwandlung greift auch in der ätherischen Lösung Platz und besteht in Bildung einer Verbindung, die dem violetten Bichlorhydrochinon entspricht und sich wahrscheinlich zum Hexachlorhydroxylon verhält, wie ersteres zum farblosen Bichlorhydrochinon.

Das Hexachlorhydroxylon sublimirt bei 180° ohne vorher zu schmelzen, es färbt sich mit Kalilauge chromgrün und löst sich darin mit braunrother Farbe. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es in der Wärme, concentrirte Salpetersäure verwandelt es in gelbe Blättchen, eben so säurefreies Eisenchlorid.

Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt es Silberspiegel und aus dem Filtrat dunkelviolette Krystalle; mit unterchlorigsaurem Natron gelbe Blättchen.

Das oben erwähnte *violette Hexachlorhydroxylon* (?) sieht bei auffallendem Licht schillernd schwarzgrün aus, ist in kaltem Wasser nicht, in kochendem schwer, in Alkohol und Aether löslich, wobei sich jedoch immer ein Theil zersetzt. In der weingeistigen Lösung bewirkt salpetersaures Silberoxyd einen weissen flockigen Niederschlag. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen braunroth, beim Zusatz von Wasser scheidet sich ein violettrothes amorphes Pulver aus. Kali und Ammoniak lösen die Verbindung mit braunrother Farbe und setzen beim Erkalten nichts Krystallisirtes ab.

Mit ein wenig Weingeist übergossen verwandeln sich die Krystalle beim freiwilligen Verdunsten des Weingeists in gelbe rhombische Blättchen. Ob dieses ein dem gelben Bichlorhydrochinon analoger Körper sei, ist unentschieden.

Pentachlorxylon bildet sich gleichzeitig bei der Einwirkung des Gemenges von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Kreosot. Es ist in der alkalischen Lösung der zähen Masse enthalten und scheidet sich aus dieser zugleich mit ölartigen Tropfen, harz-

ähnlichen Flocken und krystallinischen Schüppchen in Gestalt von Nadeln aus, die mit starkem kaltem Weingeist gewaschen und aus verdünntem kochendem umkrystallisirt werden. Man erhält den Körper alsdann in glasglänzenden, blass goldgelben vierseitigen rhombischen Tafeln, die beim Sublimiren dünne biegsame irisirende Blättchen bilden. Sie sind in Wasser unlöslich, in Aether in allen Verhältnissen, in Salpetersäure erst nach längerem Kochen, in Schwefelsäure mit braunrother Farbe löslich. Sie sublimiren zwischen 165—180° C. ohne vorheriges Schmelzen, und bestehen in 100 Th. aus:

		Berechnet.	
C	39,79	40,15	
H	1,91	1,80	Formel $C_{26}H_8Cl_8O_6$.
Cl		45,68	
O		12,37	

Kreosot und Silberoxyd. Trägt man Silberoxyd in kleinen Portionen in Kreosot ein, so findet schwache Gasentwicklung und Erwärmung statt, die Flüssigkeit wird dickflüssig purpurroth und es scheidet sich Silber und oxalsaures Silberoxyd aus. Es hat sich das Kreosot in zwei Harze verwandelt, von denen das eine, α Harz, in kaltem Weingeist löslich ist, während das andere, β Harz, nur in heissem Weingeist löslich ist.

Das *Kreosot α Harz* scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösung als syrupartiger brauner Rückstand von aromatischem Geruch aus, es wird allmählich fest und erstarrt zu einer glänzenden, spröden, pulverisirbaren Masse. Aus der alkalischen Lösung durch Wasser gefällt, in Kali gelöst und daraus mit Säuren gefällt und dann wieder in Weingeist gelöst und durch Wasser ausgeschieden, stellt es ein braunes, aromatisch riechendes Harz dar, leicht löslich in Weingeist und Aether, unlöslich in Ammoniak und kohlensauren Alkalien, löslich in Kali mit grüner, dann wechselnder Farbe. Schmilzt zwischen 55—61 C., verbrennt beim Erhitzen ohne Rückstand. Die weingeistige Lösung reagirt sauer und giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen silberfarbenen Niederschlag, der 37 und 36,37 p. C. Bleioxyd enthielt. Die Analyse des Harzes lieferte in 100 Th.:

		Berechnet.	
C	72,49	72,72	
H	6,93	7,07	nach der Formel $C_{24}H_{14}O_5$.
O	20,58	20,21	

und die Bleiverbindung verlangt nach der Formel $C_{14}H_{14}O_5 + \dot{P}b$ in 100 Th.:

		gefunden ist:
C	46,45	46,28
H	4,51	4,37
O	12,01	—
$\dot{P}b$	36,13	37,00 u. 36,37

Das *Kreosot* β *Harz* scheidet sich aus kochendem Weingeist blassrosenroth aus. Es ist unlöslich in kohlensauren Alkalien, löslich aber in kaustischen mit brauner Farbe, in allen Verhältnissen in Aether löslich, schmilzt weit über 100° und verbrennt ohne Rückstand. Bei 100° getrocknet lieferte es eine Zusammensetzung, welche nahezu der Formel $C_{24}H_{13}O_4$ entspricht.

Bei der Behandlung des Kreosots mit Alkalien in höherer Temperatur erhielt der Vf. stets eine geringe Menge anfangs farbloses, dann sich gelb färbendes Oel von sehr aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, welches bei 180—190° C. überdestillirte, in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich und entzündlich war, kurz die Eigenschaften von Reichenbach's *Kapnomor* hatte. Aus der Analyse die ihm in 100 Th.:

C	78,74	78,55
H	8,54	8,61
O	12,72	12,84

lieferte, schliesst der Vf., dass es ein Gemenge derselben Oele ist, die Völckel bei der trocknen Destillation des Holzes zwischen 105° und 110° C. bekam, und dass sie Zersetzungsprodukte des Kreosots seien. Die der Analyse unterworfene Substanz hatte er durch Destillation des Kreosots über gebrannten Kalk erhalten.

Als bestes Mittel, in Kreosot Phenylsäure zu entdecken, empfiehlt der Vf. Eisenchlorid und Essigsäure, wodurch stets eine blau-violette Färbung entstehe, wenn Phenylsäure anwesend sei. In 3 Pfund Buchenholztheer konnten durch 18 Pfund Wasser keine Spuren von Phenylsäure ausgezogen werden.

XIII.
Ueber das Entstehen von Theer aus ölbildendem Gase.

Von
G. Magnus.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Wiewohl mehr als 60 Jahre vergangen sind, seitdem man angefangen hat, Gas zur Beleuchtung zu benutzen, so ist doch die Eigenschaft, auf welcher die Leuchtkraft desselben beruht, nämlich die Ausscheidung von Kohle in der Glühhitze, nicht vollständig bekannt. Als der Verf. ölbildendes Gas, das aus Schwefelsäure und Alkohol erzeugt war, durch eine glühende Glasröhre leitete, bemerkte er, dass der Geruch des Gases sich plötzlich änderte, und dass dasselbe den von Steinkohlentheer annahm. Auch als Gas, das mittelst Schwefelsäure und kaustischem Kali von Aether- und Weinöl-Dämpfen, so wie von schwefliger Säure befreit war, und das von rauchender Schwefelsäure oder von Chlor vollständig absorbirt wurde, in einer Glasröhre bis zum Glühen erhitzt ward, entstand Theer, der dem aus Steinkohlen ganz ähnlich war.

Um sicher zu sein, dass das Gas nicht noch Spuren von Sauerstoff enthielt, wiewohl davon die ziemlich bedeutende Menge des Theers nicht herrühren konnte, wurde dasselbe über schmelzenden Phosphor geleitet, bevor es durch die glühende Glasröhre ging. Aber auch aus dem so behandelten Gase entstand Theer. Derselbe konnte daher nur die Bestandtheile des Gases, d. i. Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten.

Wurde ein durch Quecksilber abgesperrtes Quantum von ölbildendem Gase in einem Glasgefäss so lange erhitzt, bis sich sein Volumen nicht mehr änderte, so betrug dasselbe, gemessen bei derselben Temperatur und unter demselben Druck wie das angewandte, im Mittel aus mehreren Versuchen etwa 90 p. C. des angewandten.

Die Untersuchung ergab, dass das Zurückgebliebene nur

Sumpfgas war, gemischt mit etwas Wasserstoff und einer sehr geringen Menge nicht zersetzten ölbildenden Gases.

Wurde hingegen ölbildendes Gas der vollen Weissglühhitze in einer Porzellanröhre ausgesetzt, so verdoppelte sich sein Volumen und der Geruch von Theer war gar nicht oder nur sehr wenig wahrnehmbar. Das Gas bestand dann nach dem Erhitzen fast aus reinem Wasserstoff, die Kohle hatte sich an den Wänden der Porzellanröhre abgeschieden.

Nur das ölbildende Gas liefert einen Theer, nicht aber das Sumpfgas. Dies bleibt selbst bei der Temperatur ganz unverändert, bei welcher das allerschwerschmelzbarste böhmische Glas weich wird. In der Weissglühhitze zerfällt es in Kohlenstoff und Wasserstoff.

Es ergiebt sich hieraus, dass die Zersetzung des ölbildenden Gases in der Weise stattfindet, dass es sich zunächst in der Rothglühhitze in Theer und in Sumpfgas zerlegt, die beide, der Theer sowohl wie das Sumpfgas, in der Weissglühhitze sich wieder in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegen.

Um eine klarere Einsicht in den Vorgang der Zersetzung zu erlangen, wurde der Theer analysirt. Da derselbe ein Gemisch aus mehreren Bestandtheilen ist, die nach der Temperatur und der Dauer der Erhitzung wechseln, denn bisweilen enthielt er sehr flüchtige Beimischungen, bisweilen war er heller, bisweilen dunkler, so wäre es wünschenswerth gewesen, jeden Bestandtheil einzeln zu untersuchen. Allein es ist nicht möglich, sie zu trennen, und daher blieb nur übrig, den ganzen Theer der Analyse zu unterwerfen. Jedoch geht aus der Art der Gewinnung dieses Theers hervor, dass er nicht immer von gleicher Beschaffenheit erhalten werden konnte, und daher kommt es, dass die Resultate nicht vollkommen mit einander übereinstimmen.

Die Analysen ergaben nämlich für die procentische Zusammensetzung des Theers:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Verlust oder Sauerstoff.	Summa.
I.	94,106	6,066	—	100,172
II.	92,461	6,652	0,887	100,000
III.	93,403	6,808	—	100,211
Mittel	93,323	6,508		

Diese Zusammensetzung stimmt ziemlich gut mit der des Naphthalins, das aus

Kohlenstoff 93,75
Wasserstoff 6,25

besteht.

Der Geruch des Theers ist auch dem des Naphthalins ganz ähnlich, und bisweilen fanden sich, besonders wenn der flüchtigere Theil verdunstet war, kleine weisse Krystalle in demselben, die offenbar nichts anders als Naphthalin waren. Man könnte daher den Theer als eine Mischung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen betrachten, welche mit dem Naphthalin isomer sind, oder als eine Auflösung von Naphthalin in solchen isomeren Verbindungen.

Nimmt man an, dass das ölbildende Gas nur in Naphthalin und in Sumpfgas zerfällt, so sind acht Volumina ölbildendes Gas erforderlich, um sechs Volumina Sumpfgas und ein Aequivalent Naphthalin zu bilden.

6 Sumpfgas	=	3C + 6H
1 Naphthalin		5C + 2H
8 ölbild. Gas	=	8C + 8H

Es müssten folglich sechs Achtel oder 75 p. C. von dem Volumen des angewandten ölbildenden Gases als Sumpfgas zurückbleiben. Bei den oben erwähnten Versuchen ist immer etwas mehr als 75 p. C. zurückgeblieben. Aber es war auch, wie schon oben bemerkt, nicht alles ölbildende Gas zersetzt, auch hatte sich ein, wenn auch nur geringer Theil des Theers wieder in Kohle und Wasserstoff zersetzt.

Nur das ölbildende Gas liefert einen Theer. Das Sumpfgas bleibt hingegen selbst bei der Temperatur unverändert, bei welcher das allerschwerschmelzbarste böhmische Glas weich wird. Da dasselbe aber in der Weissglühhitze in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt, so ergiebt sich, dass die Zersetzung des ölbildenden Gases in der Weise stattfindet, dass dasselbe in der Rothglühhitze sich in Theer und in Sumpfgas zerlegt, und dass diese beide, sowohl der Theer wie das Sumpfgas, in der Weissglühhitze wieder in Kohle und Wasserstoff zerfallen.

In Bezug auf die Fabrikation des Steinkohlengases führen die Versuche zu dem Schlusse, dass der Theer, welcher stets als Begleiter dieses Gases auftritt, sich auf zwei verschiedene Weisen bildet. Theils nämlich durch Zersetzung des bereits erzeugten ölbildenden Gases, theils gleichzeitig mit diesem, unmit-

ibar aus der Substanz der Kohle. Denn wenn auch die Kohle
cht geeignet wäre, ölbildendes Gas zu liefern, so würde sie
och, eben so wie die meisten vegetabilischen Stoffe, wie Holz,
ellulose, Torf, Zucker, Weinsäure und viele andere, einen Theer
der empyreumatische Oele bilden. Dieser letzte Antheil des
Theers ist, da die Steinkohlen Stickstoff enthalten, auch Stick-
stoff haltend, und liefert die in neuester Zeit so wichtig gewor-
denen Verbindungen, Anilin, Leucolin etc. Der aus der Zer-
setzung des ölbildenden Gases entstandene ist frei von Stickstoff
und liefert vorzugsweise Naphthalin.

XIV.
Analyse sehr alter Kunstprodukte.

Von

J. Girardin.

(*Journ. de Pharm. 3. Sér. XXIII, 165. 252. 324*)

1. Gemälde eines gallo-römischen Hypokaustums in Rouen.

Diese befanden sich auf dem Mauerwerk eines in der Rue
les Prêtresses aufgegrabenen alten römischen Heizzimmers und
bestanden blos aus Feldern, die Marmor verschiedener Farben
künstlich nachahmten. Die Farben waren bei der Oeffnung des
Zimmers sehr gut erhalten, sie sassen auf einer 1 Millim. dicken
Schicht Kalk, die wieder auf einem 40 Millim. dicken Anwurf
haftete und dieser bestand aus Kalk, Sand und gehacktem Stroh.

Die Substanz der Farben bot nichts Aussergewöhnliches dar
und der Verf. richtete sein Augenmerk zunächst auf die etwaige
Anwesenheit von Wachs oder anderm Fett.

Der weisse sehr homogene Ueberzug auf dem Anwurf be-
stand nur aus Kalk, grösstentheils noch kaustisch, nur wenig
davon hatte Kohlensäure angezogen.

Die darauf befindliche Malerei ist sehr dünn, wenig abfär-
bend und enthält in Aether lösliches Wachs. Einen ähnlichen

Stoff hat auch Chevreul in einer Wandmalerei einer
Villa bei Fontenay gefunden. Die Alten kannten also
enkaustische Manier und darum haben sich auch wohl ihre
mälde (wie die von Herculanum und Pompeji) so gut erhal
Auch die Maler des 13. Jahrhunderts kannten die Anwend
des Wachses, wie Dumas und Persoz (s. dies. Journ. LV,
nachwiesen.

2. Gefärbte Mörtel und Mauerfarben.

An einem römischen Gebäude in Lille-bonne bestanden
Mörtelbewürfe aus rothen, braunen, grünen und blauen Streil
Das Roth enthielt Ocher und Kreide, das Braun Umbra,
Blau alexandrinische Glasmasse. Letztere mit gelbem Ocher
mischt bildete das Blau.

Farben auf den Sculpturen eines Portales der Kathed
von Rouen aus dem 13. Jahrh. enthielten Roth von Vermi
und Ocher und Blau von Kobaltoxyd. Auf den Flächen
Spitzbogengewölbe hat man vergoldete Rahmen aus einem
gefunden, der aus Kalk und einer thierischen Materie, der Ga
oder dem Caseïn ähnlich, gefertigt ist. Diese Art Kitt war sc
den alten Chinesen und lange in Spanien bekannt und den
aus Kalk und Eiweiss kannten die Römer (*Plin. hist. nat.* XXIX.

3. Analysen alter Gläser.

Ein Glas von sehr schönem Violett und gut durchsic
verdankt seine Farbe dem Manganoxyd. Die alten Römer kan
schon die Nachahmungen der Edelsteine durch gefärbte G
flüsse, in welcher Kunst Theben berühmt war.

Eine milchweisse undurchsichtige halb-porcellanartige M
ist ein zinnoxydhaltiges Glas. Sie stammt von einer italienisc
Vase. Auch dieses Email wurde von den alten Egyptiern
gefertigt.

In Cany wurde 1849 auf einem römischen Kirchhof
Bleisarg geöffnet, der mehre Gegenstände von Glas, Bronze
Thon enthielt. Das Glas war weiss und etwas matt, sehr scl
und enthielt Bleioxyd. Eben so war auch ein anderes Glass
zusammengesetzt. In einem andern Sarg fanden sich weisse

blau emaillirte Glaskugeln, von denen letztere als färbenden Stoff Kupferoxyd enthielten.

Ein wahrscheinlich zu einem Halsbande gehöriges grünes, undurchsichtiges, sechsseitiges Prisma, in Cany gefunden, war mit Eisen- und Kupferoxyd gefärbt.

Ein durchsichtiges dunkelblaues Glas aus dem Kirchhofe von Parfondeval bei Londinières verdankt seine Farbe Kobaltoxyd.

4. *Alte Thonwaaren.*

Von den auf dem merovingischen Kirchhof bei Londinières gefundenen Vasen bestanden 30 aus schwarzem, 16 aus grauem, 2 aus rothem und 6 aus weissem Thon. Der Farbstoff der schwarzen war Graphit. Der Firniss der andern war schlecht, wie die Arbeit dieser Thongefässe überhaupt,

5. *Alte Bronzen.*

a) Gallisches Beil, gefunden in Antifer bei Etretat, enthielt:

Kupfer	85,85
Zinn	14,15
Eisen und Blei	Spuren

b) Etruskisches Gefäss enthielt:

Kupfer	85,0
Zinn	14,15
Eisen und Zink	0,85

c) Alter Spiegel aus dem Kirchhof von Cany, auf einer Seite gelb und glänzend, auf der andern mit einer grünen, leicht ablösbaren Kruste überzogen, enthielt:

Kupfer	78,5
Zinn	21,5

Die grüne Kruste bestand aus Zinnoxyd mit Spuren kohlensauren Kupferoxyds nebst etwas Eisen- und Bleioxyd.

d) Verzierung eines Säbelwehrgehenks vom merovingischen Kirchhof bei Envermen ist eine ciselirte Bronzeplatte, ihrer ganzen Länge nach mit feinem Zinn belegt.

Ein ähnliches Wehrgehenk ebendaher enthielt:

Cu	37,2
Pb	44,0
Sn	18,8
Fe	Spur

e) *Ring* von demselben Kirchhof bestand aus:

Cu	45,1
Pb	40,9
Sn	14,0
Sb	Spuren

f) Die *Schnalle* einer Degenkoppel enthielt einen Ring, der theils aus Eisen, theils aus einer Legirung von

Cu	69,32
Sn	20,78
Pb	9,90

bestand. Eine andere Partie Ringe von einem merovingischen Kirchhof enthielten:

Cu	72
Pb	28

g) Zwei *Glocken* in Rouen, beide aus dem 12. Jahrhundert stammend, enthielten:

Cu	76,10		71,00
Sn	22,30		26,00
Fe und Zn	1,60	Zn	1,80
Pb	Spuren	Fe	1,20

h) Eine *Klammer* in den Giebelsteinen eines kleines Portals der Kathedrale in Rouen (aus dem 14. Jahrh.) enthielt:

Cu	71,870
Sn	6,114
Pb	21,930

Sie war röthlich und leicht zu feilen.

6. *Alte Münzen.*

a. Eine M. von St. André-sur-Cailly, gelb, gut erhalten, mit dem Bild der Antonia Augusta und der Umschrift Titus Claudius Caesar Augustus Imperator auf der andern Seite, bestand aus:

Cu	81,4
Zn	18,6

b. Eine M. mit dem Bild des Augustus Domitianus Consul enthielt:

Cu	88,8
Sn	10,3
Pb	0,9

c. Eine M. mit Bild und Umschrift Imper. Caes. Nerva Trajan Aug. German. von blassgelber Farbe enthielt:

Cu	85,1
Sn	11,5
Pb	3,4

d. Eine M. von Marcus Anton. Aug. Imperat. enthielt:

Cu	84,9
Sn	10,5
Pb	4,6

e. Eine M. von Marcus Aurel. Commod. Aug., blassröthlich aussen, innen röthlich-gelb, bestand aus:

Cu	89,5
Sn	9,6
Pb	0,9

f. Eine M. von Alexander Severus, röthlich-gelb, enthielt:

Cu	89,0
Sn	10,2
Pb	0,8

g. Eine M. mit dem Bild von Kaiser Phil. Aug., dem Vater, röthlich-gelb, enthielt:

Cu	88,8
Sn	8,0
Pb	3,2

7. *Analysen verschiedener alter Bleibruchstücke.*

a. Ein Stück von dem Sarg der Gundreda, Tochter Wilhelms des Eroberers, beigesetzt in der Abtei St. Pancraz von Lewel, enthielt nur Spuren von Zinn neben dem Blei.

b. Bleisarg aus dem römischen Kirchhof von Cany enthielt:

Pb	95,60
Sn	4,40
Ee	Spuren

c. Bleiflasche in einem Cinerarium des vorigen Kirchhofs enthielt:

Pb	60
Sn	40

d. Das Blei aus drei Särgen von dem Kloster der Frauen von Ernemont zu Rouen bestand

	im grossen	kleineren	kleinsten Sarg
aus Pb	94,995	94,635	97,0
Sn	5,005	5,365	3,0

8. *Gegenstände aus Silber und Gold.*

Ein Ohrring aus dem meroving. Kirchhof von Envermeu bestand aus Silber mit viel Kupfer, ein wenig Gold und Spuren von Blei. Ein Ring eben daher enthielt reines Silber.

Merovingische Goldmünzen aus dem 6. und 7. Jahrhundert, in Lucy gefunden, enthielten nur Silber und waren daher wohl aus natürlichem gediegenem Gold angefertigt.

Eine wahrscheinlich versilberte Kupfermünze von gallischer Zeit enthielt:

Cu	96,9
Ag	3,1
Pb	Spuren

Dass die Alten unedle Metalle mit Silber zu überziehen verstanden, beweisen noch Wehrgehenkschnallen, aus den merovingischen Gräbern von Envermeu und Londinières, theils bronzene, theils eiserne.

9. *Analyse sehr alter Menschenknochen, bei 100⁰ getrocknet.*

	a.	*b.*	*c.*
Stickstoffhaltige organ. Materie	15,25	10,0	19,39
Basisch phosphors. Kalk	72,90	74,0	36,60
Phosphors. Magnesia	2,60	1,1	4,28
Kohlens. Kalk	9,25	14,9	19,28
Fluorcalcium, Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd	Spuren	Spuren	14,00
Phosphors. Thonerde			6,44

a. aus einem Kirchhof bei Dieppe, wahrscheinlich aus dem 7. Jahrhundert, sehr leicht und porös, gelblich, scheinen an trockner Stelle gelegen zu haben.

b. in fruchtbarer Erde gefunden, sehen wie die vorigen aus.

c. vom meroving. Kirchhof bei Londinières, enthalten die grünen Eindrücke der Bronzeringe von den Messern und Säbeln der Krieger. Sehr dicht, schwer und röthlich-gelb. Der Boden, worin sie lagen, ist Kalkmergel.

XV.
Ueber mehrere schwefligsaure Salze des Quecksilberoxyds und Kupferoxyduls.

Von

Péan de Saint-Gilles.

(*Compt. rend. XXXVI*, 1086.)

II. Theil.*)

Schwefligsaure Salze des Kupfers.

Die einfachen schwefligsauren Salze des Kupferoxyduls und Kupferoxyds scheinen nicht zu existiren. Die Doppelsalze können in folgende drei Classen eingetheilt werden.

1. Schwefligsaure Kupferoxyduloxydsalze. Diese entstehen durch Einwirkung schwefliger Säure oder schwefligsaurer Alkalien auf überschüssig angewendete Kupferoxydsalze.

2. Schwefligsaure Kupferoxydul-Alkalisalze. Man erhält sie durch Behandlung von Kupfersalzen mit überschüssigem schwefligsaurem Alkali.

3. Intermediäre oder grüne schwefligsaure Salze. Diese sind Verbindungen von Doppelsalzen, welche durch Vereinigung eines schwefligsauren Kupferoxydul-Oxydsalzes mit einem schwefligsaurem Kupferoxydul-Alkali entstehen.

I. Schwefligsaure Kupferoxyduloxydsalze.

Gelbes Salz. $(Cu_2O, SO_2), (CuO, SO_2), 5HO$. — Dieses bis jetzt nicht bekannt gewesene Salz ist amorph, etwas grünlich gelb, unlöslich in Wasser, aber ohne Zersetzung in schwefliger Säure und Essigsäure löslich. Es löst sich auch in den Sauerstoffsalzen des Kupferoxyds, welche es smaragdgrün färbt. Es ist an trockner Luft unveränderlich und löst sich in Ammoniak mit blauer Farbe. Die Analyse gab mir folgende Resultate:

	Berechnet.	Gefunden.	
3Cu	43,17	43,42	43,31
$2SO_2$	29,09	29,16	28,70
5HO	20,45	20,16	

*) Vergl. Bd. LVII, 109.

Man erhält es ganz rein, wenn man durch eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd langsam einen Strom von schwefliger Säure leitet. Das Salz setzt sich als flockiger Niederschlag ab, welcher durch einen Zusatz von Säure vollständig verschwindet. Es entsteht gleichfalls bei Behandlung von Sauerstoffsalzen des Kupferoxyds mit schwefligsauren Alkalien; bleibt aber in diesem Falle fast immer eine bestimmte Menge schwefligsaures Alkali zurück.

Rothes schwefligsaures Salz. (Cu_2O, SO_2), (CuO, SO_2), 2HO. Alle Lösungen des vorstehenden Salzes geben durch Verdampfen ein rothes Salz, welches bereits von Chevreul, Rammmelsberg, Rogojski u. A. beschrieben und analysirt ist.

Die Bildung der schwefligsauren Salze des Kupferoxyduloxyds lässt sich auf folgende Art ausdrücken:

So oft schwefligsaures Alkali mit irgend einem Kupferoxydsalz in Berührung kommt, entsteht augenblicklich eine Reduction und doppelte Zersetzung, bei welcher gelbes schwefligsaures Kupferoxyduloxyd erzeugt wird:

$$(1)\begin{cases} 3(CuO, \bar{A}) + 4(KO,SO_2) + 5HO. \\ = (Cu_2O, SO_2), (CuO, SO_2), 5HO + KO, SO_3 + 3KO, \bar{A} + SO_2. \end{cases}$$

Wenn man ein Haloidsalz des Kupferoxyds angewendet hat, so begleidet diese Reaction eine doppelte Zersetzung, bedingt durch die Unlöslichkeit und Beständigkeit des Kupferoxydulhaloidsalzes, welches sich zu bilden strebt:

$$(2)\begin{cases} (Cu_2O, SO_2), (CuO, SO_2), 5HO + 2KCl \\ = Cu_2Cl + CuCl + 2KO, SO_2 + 5HO. \end{cases}$$

Bei Einwirkung auf Sauerstoffsalze entsteht keine doppelte Zersetzung, weil es keine einfachen Sauerstoffsalze des Kupferoxyduls giebt, wenigstens ist es mir auch auf dem von Berzelius angegebenen Wege nicht gelungen eines darzustellen.

Die Einwirkung der freien schwefligen Säure ist wie die der schwefligsauren Alkalien. Es entsteht aus dem schwefelsauren Kupferoxyd eine betimmte Menge gelbes schwefligsaures Kupferoxyduloxyd, welches die überschüssige schweflige Säure in Lösung erhält. Durch Erhöhung der Temperatur nimmt diese Säure gasigen Zustand an und das schwefligsaure Salz tritt dann im schwefelsauren Kupferoxyd in Lösung, welches es smaragd-

grün färbt; endlich wird es durch die anfangs ausgeschiedene Schwefelsäure zersetzt, welche das Kupferoxyd löst und das Kupferoxydul spaltet, indem sich metallisches Kupfer in krystallinischen Blättchen niederschlägt.

II. Schwefligsaure Kupferoxydul-Alkalien.

Die durch Kali und besonders durch Natron erzeugten schwefligsauren Doppelsalze sind sehr veränderlich und schwierig rein zu erhalten. Ich habe folgende zwei Doppelsalze dargestellt durch Behandlung des Kupferchlorürs mit überschüssigem schwefligsaurem Ammoniak.

Salz A. $(Cu_2O, SO_2), 7(NH_4O, SO_2), 10\,HO$. (Neu.) Dieses Salz krystallisirt in grosser Menge in kleinen Nadeln, welche sich unter Erwärmung in der Mutterlauge lösen; beim Erkalten setzt es sich aufs Neue in voluminösen Prismen ab. An feuchter Luft absorbirt es rasch Sauerstoff und wird blau, indem sich der Geruch von Ammoniak entwickelt.

Salz B. $(Cu_2O, SO_2), (NH_4O, SO_2)$. (Rogojsky.) Dieses Salz entsteht, wenn man die Lösung des vorigen Salzes mit schwefliger Säure sättigt. Es ist unlöslich in Wasser und wie das Salz A unveränderlich, so lange es in seiner Mutterlauge sich befindet. Rogojsky*) behauptet, einfaches roth gefärbtes schwefligsaures Kupferoxydul dargestellt zu haben, indem er schweflige Säure auf dieses schwefligsaure Kupferoxydul-Ammoniak einwirken liess. Ich habe mich aber überzeugt, dass die bezeichnete Reaction nur bei Luftzutritt stattfindet, und dass das in diesem Falle erhaltene Produkt das rothe schwefligsaure Kupferoxyduloxyd ist, mehr oder weniger von Ammoniaksalz befreit. Der folgende Ausdruck zeigt, wie die Zersetzung statt hat:

$$3[(Cu_2O, SO_2), (NH_4O, SO_2)] + O + SO_2 + 2HO$$
$$= 2[(Cu_2O, SO_2), (CuO, SO_2), 2HO] + 3(NH_4O, SO_2).$$

III. Intermediäre schwefligsaure Salze.

Wenn man zwei concentrirte Lösungen von schwefligsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Kupferoxyd bevor man sie mischt, mit schwefliger Säure gesättigt hat, so bleibt das gebildete Sulfit

*) Dies. Journ. LIII, 403.

[illegible]

XVI.

Ueber die Phonolithe und Basalte de[s] Rhöngebirges.

Von

E. E. Schmid.

(Pogg. Ann. LXXXIX. p. 291.)

Der Verf. hat eine Reihe Analysen ausgeführt, dere[n] Resultate folgende sind:

1. Phonolithe. Die Stücke, welche zur Untersu[chung] dienten, sind vom Verf. an Ort und Stelle entnommen. [Die] Methode der Analyse war: 1) Aufschliessen mittelst kohlens[auren] Natrons zur Bestimmung der Kieselsäure. 2) Aufschl[iessen] mittelst Fluorwasserstoffs zur Bestimmung der Basen. [3) Be]handlung mit Chlorwasserstoffsäure zur Scheidung des ze[rsetz]baren vom nicht zersetzbaren Antheil. 4) Bestimmun[g des] Wassers durch Glühen im trocknen Luftstrom und Auf[fangen] des Wassers in Chlorcalciumröhren, nachdem die Substan[z vor]her bei 105° getrocknet war.

a. Phonolith vom Ebersberg. Frei von krystallin[ischen] Einschlüssen (selbst unter der Lupe). Spec. Gew. 2,504. [Bruch] uneben splittrig, lichtbräunlich-grün, schimmernd. Pulver gr[au]weiss, geglüht röthlich. Er enthielt in 100 Th.:

		Sauerstoffgehalt.	Verhältniss. a.	b.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	60,02	31,164	7,92	9,33
$\dddot{\mathrm{Al}}$	21,46	10,026 }	3,	3,
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	4,73	1,417 }		
$\dot{\mathrm{Ca}}$	1,58	0,440 }	0,86	1,26
$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,61	0,240 }		
$\dot{\mathrm{K}}$	1,88	0,320 }		
$\dot{\mathrm{Na}}$	8,86	2,275 }		
$\dot{\mathrm{H}}$	1,49	1,296		

Im Verhältniss a ist alles Eisen als Oxyd, in b als Oxydul berechnet. Rechnet man es theils als Oxyd, theils als Oxydul, so ergiebt sich mit Vernachlässigung des Wassergehalts das Verhältniss der $\dddot{\mathrm{Si}}$: $\dddot{\mathrm{R}}$: $\dot{\mathrm{R}} = 9 : 3 : 1$, d. i. die Formel des *Oligoklas*, wie das schon früher Abich nachgewiesen hatte.

Zum Vergleich wurde Oligoklas von Ytterby in groben Splittern mit concentrirter Salzsäure behandelt, wobei der Phonolith sich aufblätterte und mit Kieselgallerte überkleidete, während der Oligoklas selbst keine Veränderung zeigte. Nach dreiwöchentlicher Digestion bei 50° betrug der durch Salzsäure zersetzte Antheil des Phonoliths des Oligoklases

	Phonolith: 19,07 p. C. und enthielt	Sauerstoff.	Verhältniss. a.	b.	Oligoklas: 5,16 p. C. u. enthielt	Sauerst.	Verhältn.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	11,03	5,722	7,21	9,51	3,29	1,708	10,14
$\dddot{\mathrm{Al}}$	3,86	1,804 }	3,	3,	1,08	0,505	3,
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	1,92	0,575 }					
$\dot{\mathrm{Ca}}$	0,61	0,173 }	0,77	1,65	0,42	0,119 }	1,55
$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,27	0,106 }			0,29	0,112 }	
$\dot{\mathrm{K}}$	0,26	0,045 }			0,37	0,063 }	
$\dot{\mathrm{Na}}$	0,12	0,287 }			—	—	
$\dot{\mathrm{H}}$	1,49	1,296 }			—	—	

Obwohl die Summe der löslichen Bestandtheile im Phonolith und Oligoklas sehr verschieden ist, so ist doch ihr Sauerstoffgehalt, wenn man das Verhältniss b (Eisen als Oxydul) zu Grunde legt, nahe übereinstimmend mit der Formel des Oligoklases. Aber die Basen $\dot{\mathrm{R}}$ sind in dem Zersetzungsprodukte des Oligoklases reichlicher vorhanden, weil der Oligoklas in der

Wärme durch Säuren und Alkalien stark angegriffen wird. l
Phonolith besteht aus Silicaten, die durch Salzsäure leicht ι
schwer zersetzbar sind, denn als derselbe eine Woche l:
zwischen 50—80° digerirt wurde, hatten sich $\dddot{Si}$ 10,07 p.
$\dddot{Al}$ 4,29 $\dddot{Fe}$ 2,10 $\dot{Ca}$ 0,81 $\dot{Mg}$ 0,46 gelöst, also mehr Basen.

Der durch Salzsäure zersetzte Theil des Phonoliths *ähn*
dem Harmotom, denn er besteht aus $\dot{R}_3\dddot{Si}$ + $\dddot{R}\dddot{Si}_2$ + $2\dot{H}$ u
wahrscheinlich aus Natron-Kalk-Harmotom.

Der durch Salzsäure nicht zersetzte Antheil ist natürlich au
nach der Formel des Oligoklases zusammengesetzt. Zieht m
den durch Salzsäure zersetzten Antheil ab, so erhält man:

		Sauerstoff.	Verhältniss. a.	b.	Eisen, theils als Oxy theils als Oxydul.
$\dddot{Si}$	48,99	25,442	8,42	9,28	9
$\dddot{Al}$	17,60	8,222	3, .	3,-	3
$\dddot{Fe}$	2,81	0,842			
$\dot{Ca}$	0,97	0,267	0,88	1,18	1
$\dot{Mg}$	0,34	0,134			
$\dot{K}$	1,62	0,275			
$\dot{Na}$	7,74	1,988			
	80,56				

Vergleicht man hiermit die durch Gmelin analysirten Ph
nolithe A vom Pferdekopf und B von Abtsroda (beide in ‹
Rhön), so ergiebt sich

für A durch Salzsäure zersetzter Antheil 18,59
„ B „ „ „ „ 15,84

Der zersetzte Antheil von A , von B
bestand in 100 Th. aus:

	A	Sauerst.	Verhältn.	B	Sauerst.	Verhältn. Eisen als Oxyd,	als Oxy
$\dddot{Si}$	44,543	23,13	5,4	38,574	20,03	6	5,35
$\dddot{Al}$	22,140	10,35	3	24,320	11,37	4	3
$\dddot{Fe}$	6,747	2,02		11,346	3,40		
$\dddot{Mn}$	0,527			2,194			
$\dot{Ca}$	2,828	0,82	1	1,802	0,51	1,15	1,7
$\dot{Na}$	11,380	2,92*)		12,656	3,25		
K	3,064	0,52		3,079	0,52		
$\dot{H}$	7,222	6,42	1,5	4,209	3,74	1	1

*) Im Original der Abhandlung von Schmid steht irriger W
3,68, und dieselbe falsche Zahl ist auch in der nachherigen Aufstell
der Sauerstoffverhältnisse angewendet. D. Red.

Der unzersetzte Antheil von A von B
bestand in 100 Th. aus:

	A	Sauerst.	Verhältn.	B	Sauerst.	Verhältn.
$\dddot{Si}$	65,838	34,19	11,03	66,291	34,42	12,22
$\dddot{\overline{Al}}$	17,865	8,35	3	16,510	7,72	3
$\dddot{\overline{Fe}}$	3,157	0,95		2,388	0,73	
$\dddot{\overline{Mn}}$	0,509			0,896		
$\dot{Ca}$	0,345	0,99	0,99	Spur		1,36
$\dot{Na}$	5,655	1,45		4,960	1,27	
$\dot{K}$	3,818	0,65		9,249	1,57	

Der unzersetzte Antheil nähert sich offenbar dem Feldspath in der Zusammensetzung. Den zersetzten Antheil betrachtet Gmelin als Mesotyp, während der Verf. für den Phonolith des Pferdekopfs nach seinem berechneten Sauerstoffgehalt $\dddot{Si} : \dddot{\overline{R}} : \dot{R} : \dot{H} = 12 : 6 : 3 : 3$ die Formel $\dot{R}_3 \dddot{Si}_2 + 2\dddot{\overline{R}} \dddot{Si} + 3\dot{H}$ aufstellt. Aber da er, wie in der Anmerkung angegeben, sich im Sauerstoffgehalt des Natrons verrechnete, so stellt sich das Verhältniss der $\dot{R} : \dot{H} = 3 : 2$, nicht wie $3 : 3$ heraus.

Der zersetzte Antheil des Phonoliths von Abtsrode wird vom Verf. als dem Thomsonit ähnlich zusammengesetzt betrachtet, nach der Formel $\dot{R}_3 \dddot{Si} + 3\dddot{\overline{R}} \dddot{Si} + 3\dot{H}$, was aber mit der Analyse, weder wenn alles Eisen als Oxyd, noch wenn es als Oxydul beberechnet wird, gut übereinstimmt.

2. *Basalte.* Alle sind schwarzgrau und schimmernd.

I. vom Kreutzberg, muschlig uneben bis splittrig im Bruch, blos sparsam vertheilte kleine Olivinpartien enthaltend, spec. Gewicht 3,127.

II. von der Felskuppe am Pferdekopf, enthält Blasenräume mit weissem krystallinischen Silikat, Bruch uneben, muschlig; spec. Gew. 2,81.

III. vom steinernen Haus, ähnlich dem von Kreutzberg; spec. Gew. 3,042.

IV. vom Baier, ähnlich wie die vom Kreutzberg und steinernen Haus, nur ist der Bruch etwas unebner und der Olivingehalt grösser. Spec. Gew. 2,958.

V. vom Ellnbogen, enthält Knoten, die von dünnen Lagen eines blauen Silikats umhüllt sind. Spec. Gew. 3,029. Der

[illegible]

[illegible] 100 Th.

[illegible]

Salzsäure greift die Basalte der Rhön stärker an, als die Phonolithe. Nach zwei Monaten waren am wenigsten angegriffen die Basalte vom grossen [illegible] und [illegible], von [illegible] dem alten Schloss Stolberg und [illegible] den Basalten des [illegible] und der [illegible] des [illegible]. [illegible] der Säure [illegible] Dolomit [illegible] zeigten sich deutlich aus den Basalten der [illegible] und [illegible] und [illegible], weniger [illegible] auf [illegible] von [illegible] mit grossen [illegible].

Die [illegible] gepulvert und mit Salzsäure behandelten [illegible]:

	I.	Sauerst.	Ia.	Sauerst.	II.	Sauerst.	III.	Sauerst.	IIIa.	Sauerst.	IV.	Sauerst.	V.	Sauerst.
$\dot{H}$	0,00	0,00	0,00	0,00	1,67	1,48	0,84	0,75	0,84	0,75	1,70	1,50	2,16	1,92
$\dddot{Si}$	26,88	13,96	28,29	14,69	24,50	12,75	15,51	8,05	20,95	10,88	23,56	12,23	23,37	12,13
$\dddot{Al}$	7,03	3,29 }	29,40		7,29	3,42	7,15	3,34 }	23,43		6,46	3,02	6,19	2,89
$\dddot{\overline{Fe}}$	21,04	6,31 }			15,60	4,67	16,03	4,80 }			9,26	2,78	10,72	3,21
$\dot{Ca}$	11,28	3,20	8,48	2,41	8,72	2,48	6,87	1,95	5,99	1,70	6,45	1,83	6,37	1,81
$\dot{Mg}$	9,09	3,58	6,13	2,41	5,29	2,08	6,26	2,46	4,23	1,67	6,78	2,67	5,91	2,33
$\dot{K}$ }	4,56	1,11	0,47	0,08 }	3,65	0,82 }	3,95	0,82	0,35	0,06 }	2,37	0,59 }	1,80	0,40
$\dot{Na}$ }			1,31	0,34 }					0,92	0,24 }				
	79,88		74,08		66,72		56,61		56,71		56,58		56,52	

I—V. waren 8 Tage lang bei 50—80° digerirt worden, Ia. IIa. drei Wochen lang bei höchstens 50°. Die Zahlen I—V. chnen dasselbe Gestein, wie in der vorigen Tabelle.

Der Rückstand von der Digestion mit Salzsäure wurde nach rnung der Kieselsäure durch kohlensaures Natron von Salz- wieder stark angegriffen.

Der durch Salzsäure nicht zersetzte Antheil bestand aus:

	I.	Sauerst.	II.	Sauerst.	III.	Sauerst.	IV.	Sauerst.	V.	Sauerst.
$\dddot{Si}$	9,80	5,09	18,61	9,63	26,11	13,55	15,86	8,24	19,13	9,48
$\dddot{Al}$	7,31	3,41	6,12	2,85	6,72	3,14	4,79	2,24	5,65	2,64
$\dddot{Fe}$	1,26	0,37	0,91	0,28	0,22	0,07	8,11	2,43	8,41	2,52
$\dot{Ca}$	4,31	1,23	5,61	1,59	3,62	1,03	9,63	2,74	4,51	1,28
$\dot{Mg}$	0,09	0,03	3,76	2,08	1,07	0,43	4,36	1,72	3,46	1,36
Alkalien	0,14	0,03	0,04	0,01	0,45	0,09	1,33	0,32	2,86	0,64
	22,91		35,05		38,19		44,08		44,02	

Um eine Uebersicht über das gegenseitige Verhältniss der Spaltungsprodukte zu erhalten, sind in folgender Tabelle die Sauerstoffgehalte der verschiedenen Bestandtheile zusammengestellt und auf den der Basen $\dddot{R} = 3$ bezogen, a bedeutet (wie oben) Eisen als Oxyd, b als Oxydul berechnet, I—V. dieselben Gesteine wie vorher.

Durch Salzsäure zersetzter Theil des Basalts:

	Sauerstoffgehalt					
	des Olivins.		der Basen $\dot{R}$.	der Basen $\dddot{R}$.	aller Basen.	d. Kieselsäure.
I.	2,358	a.	4,31	9,60	13,91	10,38
			1,35	3	4,35	3,24
		b.	8,51	3,29	11,80	10,38
			7,75	3	10,75	9,47
II.	2,208	a.	3,30	8,09	11,39	10,67
			1,22	3	4,22	3,96
		b.	6,42	3,42	9,84	10,67
			5,63	3	8,63	9,36
III.	2,246	a.	2,77	8,14	10,91	8,42
			1,02	3	4,02	3,10
		b.	5,97	3,34	9,31	8,42
			5,06	3	8,06	7,56
VI.	2,207	a.	2,42	5,80	8,22	9,56
			1,25	3	4,25	4,94
		b.	3,27	3,02	6,27	9,56
			3,25	3	6,25	9,50
V.	2,233	a.	2,21	6,10	8,31	9,80
			1,09	3	4,09	4,82
		b.	4,05	2,89	6,94	9,80
			4,24	3	7,24	10,17

rch Salzsäure nicht zersetzter Theil des Basalts:

	Sauerstoffgehalt			
	der Basen Ṙ.	der Basen R̈.	aller Basen.	d.Kieselsäure.
I.	a. 1,29	3,78	5,07	5,09
	1	3	4	4,04
	b. 1,53	3,41	4,94	5,09
	1,35	3	4,35	4,48
II.	a. 3,68	3,13	6,81	9,63
	3,62	3	6,62	9,23
	b. 3,88	2,85	6,73	9,63
	4,08	3	7,08	10,13
III.	a. 1,55	3,21	4,76	13,55
	1,45	3	4,45	12,38
	b. 1,59	3,14	4,73	13.55
	1,52	3	4,52	12,31
IV.	a. 4,78	4,67	9,45	8,24
	3,07	3	6,07	8,24
	b. 6,40	2,24	8,64	8,24
	8,57	3	11,57	11,08
V.	a. 3,20	5,16	8,44	9,48
	1,90	3	4,90	5,51
	b. 4,96	2,62	7,58	9,48
	5,64	3	8,64	10,78

us dem Sauerstoffgehalte lässt sich der zersetzte Theil in Zusammensetzung nicht wohl construiren, da er aus Olivin, teisen und vielleicht mehren zeolithischen Mineralien be- Nur das ergiebt sich, dass er aus Drittel- und Halb- en besteht, die entweder dem Skolezit, Thomsonit, Na- analog sind, oder wegen des sehr geringen Wasserge- dem Vesuvian, Wernerit, Epidot, Nephelin, Anorthit und dor.

ür den durch Säuren nicht zersetzten Antheil, den man emenge von Labrador und Augit zu betrachten pflegt, er- an die Verhältnisse:

aus I. 1 : 3 : 4.
„ IIb. 4 : 3 : 10.
„ III. 1 : 3 : 12.
„ IV. 6 : 3 : 9 (Mittel aus a und b).
„ V. 4 : 3 : 8 (Mittel aus a und b).
oder 4 : 3 : 9

e zwischen neutralen und Drittel-Silikaten schwanken.

Zur Uebersicht möge nachstehende Tabelle die bisher angeführten Resultate der Analysen zusammenfassen:

	Gemengtheile des durch Salzsäure zersetzten Theils.	Gemengtheile des durch Salzsäure nicht zersetzten Theils.	Verhältniss zwischen den zersetzten und nicht zersetzten.
Basalt des Kreuzbergs	Magneteisen (viel). Olivin. $\dot{R}_3\dddot{Si}+\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$ oder $3\dot{R}_2\dddot{Si}+\dddot{\bar{R}}_2\dddot{Si}_3$	$\dot{R}_3\dddot{Si}+3\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$	4 : 1
Basalt der Felskuppe am Pferdekopf	Olivin $\dot{R}_3\dddot{Si}+\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$	$(\dot{R}_3\dddot{Si}+3\dddot{\bar{R}}\dddot{Si})+3(\dot{R}_3\dddot{Si}_2)$	2 : 1
Basalt des steinernen Hauses	Magneteisen Olivin $3\dot{R}_2\dddot{Si}+\dddot{\bar{R}}_2\dddot{Si}_3$	$\dot{R}\dddot{Si}+\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}_3$	3 : 2
Basalt vom Baier	Magneteisen (wenig). Olivin $3\dot{R}_2\dddot{Si}+\dddot{\bar{R}}_2\dddot{Si}_3$	$(\dot{R}_3\dddot{Si}+\dddot{\bar{R}}\dddot{Si})+(\dot{R}_3\dddot{Si})$	5 : 4
Basalt vom Ellnbogen	Olivin $3\dot{R}_2\dddot{Si}+\dddot{\bar{R}}_2\dddot{Si}_3$	$(\dot{R}\dddot{Si}+\dddot{\bar{R}}\dddot{Si})+(\dot{R}_3\dddot{Si})$	5 : 4

XVII.
Auffindung des Arseniks in Vergiftungen.

Von

Malaguti **und** ***Sarzeau.***

(Journ. de Pharm. 3. Sér. XXIII, p. 27.)

In einem Vergiftungsfall, wo die Eingeweide zweier Leichen zu untersuchen waren, die schon 9 und resp. 11 Monate begraben, pergamentartig geworden waren und mit reichlicher Menge Leichenfett sich überzogen hatten, haben die Verf. ein von dem gewöhnlichen Verfahren abweichendes zur Ermittelung des Arseniks eingeschlagen, welches ihnen die Untersuchung nicht nur sehr erleichterte, sondern auch bei spätern vergleichenden Versuchen die Ueberzeugung gewährte, dass es an Genauigkeit und Schärfe keinem andern nachsteht. In solchen Fällen namentlich, wo grosse Mengen Fett zu beseitigen sind, wird sich ihre Methode am zweckmässigsten anwenden lassen. Dieselbe beruht auf der Abscheidung des Arsens aus dem Cadaver als Arsenchlorid, sodann aber Prüfung im Marsh'schen Apparat.

Man behandelt das zu untersuchende, zuvor zerschnittene und getrocknete Gewebe mit reinem Königswasser (1 Th. Salpetersäure, 3 Th. Salzsäure) und zwar mit einem dem Gewicht des feuchten Gewebes gleichen Theil in einer geräumigen Retorte, deren Hals in Destillationswasser taucht. Das Feuer unter dieser entfernt man, wenn die Einwirkung beginnt, später aber erwärmt man wieder, so dass die Operation ruhig von Statten geht. Ist alles Gewebe verschwunden und nur noch Fett da, so lässt man erkalten, giesst die Flüssigkeit dann in ein Porcellangefäss und spült mit einem Theil des Sperrwassers die Retorte aus, mit dem andern Theil wäscht und knetet man das Fett aus. Die concentrirten Waschwässer werden alsdann mit der sauren Flüssigkeit vereinigt und diese in einen Destillationsapparat gebracht, der aus einer Retorte mit tubulirter Vorlage besteht, aus deren Tubulus ein Ableitungsrohr in eine zweifachtubulirte Woolf'sche Flasche geht und hier unter eine dünne Schicht Wasser taucht. Der zweite Tubulus der Flasche enthält einen mit etwas Wasser gesperrten Sicherheitstrichter.

Wenn der Retorteninhalt ungefähr auf $^1/_{20}$ seines Volumens vermindert ist, unterbricht man die Destillation, vereinigt das Sperrwasser des Sicherheitstrichters und der Woolf'schen Flasche mit dem Destillat in der Vorlage und leitet durch dieses einen Strom Schwefelwasserstoffgas. Ist zu wenig Arsenik vorhanden, um sogleich einen Niederschlag zu verursachen, so lässt man einige Tage an der Luft stehen, dann reisst der sich ausscheidende Schwefel das wenige Schwefelarsenik mit nieder. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus, zieht ihn mit Ammoniak auf dem Filter aus, dampft die ammoniakalische Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Salpetersäure. Die salpetersaure Lösung wird wiederum zur Trockne gedampft, der feste Rückstand in kochendem Wasser aufgenommen, und wenn die Lösung nicht klar ist, filtrirt. Sie wird alsdann in den Marsh'schen Apparat gebracht und muss frei von organischer Materie und von Salpetersäure sein.

Die Verf. haben sich stets überzeugt, dass in dem während der Behandlung mit Königswasser abgeschiedenen Fett, so wie in dem Destillationsrückstand, durch Schwefelwasserstoff nie Arsenik nachgewiesen werden konnte. Sie meinen zwar, dass ihr Verfahren Verluste an Arsenik im Gefolge haben könne, aber das ist auch bei den andern Methoden und bei einigen in noch weit grösserem Grade der Fall.

Um den Werth ihrer Methode gegenüber den andern üblichen zu prüfen, haben die Verf. mehre Versuche angestellt:

1. Die Leber eines Kalbes, welches durch arsenige Säure vergiftet wurde, wurde in 4 gleiche Theile zu je 200 Grm. zertheilt. 1 Theil (A) wurde nach Jacquelain-Orfila's Methode mit Chlor, ein anderer (B) mit Chlor und dann mit Königswasser, ein dritter (C) mit Königswasser behandelt und der vierte bei Seite gesetzt. Die Ausscheidung des Arseniks geschah in allen Versuchen durch Schwefelwasserstoff und dann weiter auf die oben angegebene Weise.

A gab 0,011 Grm. Arsenik,
B „ 0,0135 „ „
C „ 0,01475 „ „

2. 200 Grm. Leber wurde mit 20 Milligrm. in etwas alkoholischer Kalilösung gelöster arseniger Säure imprägnirt und

nn mit 400 Grm. reinsten Salpeters verpufft. Die arsenikali-
he Lösung des ganz weissen Verbrennungsrückstandes wurde,
achdem sie von schwefelsaurem Kali getrennt war, mit Schwe-
lwasserstoff behandelt, dann mit Salzsäure gekocht und nach
rei Tagen von dem Niederschlage getrennt, der, wie oben an-
eführt, in arsenige Säure übergeführt wurde. Das erhaltene
rsenik betrug 0,006 Grm.

3. 200 Grm. der vorigen Leber wurden genau nach Orfila
mit Salpetersäure verkohlt, die Kohle mit Wasser erschöpft und
die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w. Das er-
haltene Arsenik betrug 0,0086 Grm.

4. 200 Grm. derselben Leber, nach den Vorschriften der
Akademie (*Compt. rend. XII.*) mit Schwefelsäure verkohlt, der
wässrige Auszug mit Schwefelwasserstoff u. s. w. behandelt,
gaben 0,00775 Grm. Arsenik.

5. 200 Grm. derselben Leber nach der oben beschriebenen
Methode der Verf. mit Königswasser behandelt, lieferten 0,0105
Grm. Arsenik.

Uebersieht man die Resultate der Versuche 2—5, so ergiebt
sich in 2. ein approximativer Verlust von $^3/_5$, in 3. von $^2/_5$, in
4. von $^1/_2$ und in 5. von $^1/_3$ des Arseniks.

Woher der Verlust bei Behandlung mit Salpetersäure rühre,
ist leicht einzusehen. Bei der Verkohlung mit Salpetersäure oder
Schwefelsäure wird er theils durch die Anwesenheit von Chlo-
rüren in den organischen Materien, wodurch mit ersterer Chlor,
also Chlor-Arsen gebildet wird, theils durch die Hartnäckigkeit
der Kohle verursacht, womit diese die saure Flüssigkeit zurück-
hält. Die Verf. verkohlten 200 Grm. Leber, die mit 20 Milligrm.
arseniger Säure, in 25 Grm. Salpetersäure gelöst, imprägnirt
war, durch Schwefelsäure und kochten die getrocknete Kohle
vier Mal mit je 300 Grm. Wasser aus, dampften bis auf $^1/_6$ des
Volumens ein und verfuhren dann mit Schwefelwasserstoff, Salz-
säure u. s. w. wie oben. Sie erhielten nur 0,00875 Grm. Ar-
senik.

Die Verf. haben mit ihrer Methode noch einen Arsenikspiegel
erhalten, als sie 1 Kilogrm. Leber mit $1^1/_2$ Milliontheil Arsenik
der Behandlung unterwarfen.*)

*) Vergl. d. Journ. LV, 103 u. LVI, 395. D. Red.

XVII.
Ueber Anthranilsäure, Benzaminsäure und Carbanilidsäure.

Von

W. B. Gerland.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, 143.)

Die Vermuthung, dass die drei isomeren Säuren von der Formel $\dot{H}C_{14}H_6NO_3$, nämlich die Anthranil-, Benzamin- und Carbanilidsäure identisch seien, hat der Verf. nicht bestätigt gefunden. Fritsche's Anthranilsäure lässt wegen ihrer leichten Spaltung in Kohlensäure und Anilin eine der Carbamidsäure $\dot{H}\,{}^{CO}_{CO_2}\,H_2N$ analoge Zusammensetzung $\dot{H}\,{}^{CO}_{CO_2}\,C_{12}\left.{}^{H}_{H_5}\right\}N$ muthmassen, und dann wäre sie die wahre Carbanilidsäure.

Betrachtet man mit Kolbe die Benzoësäure als Oxyd des Radicals $(C_{12}H_5)\,C_2$, so ist die Nitrobenzoësäure $\dot{H}\,C_{12}\left.{}^{H_4}_{NO_4}\right\}C_2,O_3$ und aus dieser entsteht durch Schwefelwasserstoff die Benzaminsäure einfach, indem 1 Aeq. Wasserstoff des Radicals durch H_2N ersetzt wird: $\dot{H}C_{12}\left.{}^{H_4}_{NO_4}\right\}C_2,O_3 + 6HS + \dot{H}\,C_{12}\left.{}^{H_4}_{H_2N}\right\}C_2O_3 + 6S + 4\dot{H}$. Wenn man aber die Benzaminsäure mit der Anthranilsäure (Carbanilidsäure) identisch annimmt, dann müsste erstere aus der Nitrobenzoësäure durch eine viel complicirtere Zersetzung entstehen. Die Frage über die Identität oder Verschiedenheit der Anthranilsäure und Benzaminsäure bei isomerer Zusammensetzung hat der Verf. durch vergleichende Versuche zu lösen gestrebt.

Die Anthranilsäure wurde genau nach Liebig's Methode (Ann. d. Chem. u. Ph. XXXIX, 91.) dargestellt und in langen, farblosen, glänzenden Krystallen erhalten, deren Analyse 61,47 p. C. Kohlenstoff und 4,9 p. C. Wasserstoff lieferte (die Rechnung fordert 61,3 p. C. Kohlenstoff und 5,1 p. C. Wasserstoff.

Die nach Zinin's Methode (s. dies. Journ. XXXVI, 93) bereitete Benzaminsäure schied sich nie in deutlichen Krystallen

aus, sondern stets, selbst nach Reinigung mit Thierkohle, in kleinen undeutlich krystallinischen Warzen, die nach dem Trocknen ein amorphes Pulver darstellten. Sie gab in 100 Th. 61,35 C und 5,43 H (die Rechnung verlangt 61,3 C und 5,1 H).

Die Salze dieser beiden Säuren weichen sonst in ihren Eigenschaften nicht bedeutend von einander ab, nur in ihrem Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat. Bei einer Temperatur nämlich, wo die Anthranilsäure in Kohlensäure und Anilid zerfällt, verändert sich die Benzaminsäure noch gar nicht und erst bei gesteigerter Hitze giebt letztere brenzliche Dämpfe, mit reichlichem Ammoniak beladen, aber keine Spur Anilin; dieses findet sich erst in geringen Mengen, wenn das Gemisch von Kalihydrat und Benzaminsäure der Glühhitze nahe gekommen ist.

Ausserdem zeigen die beiden Säuren ein verschiedenes Verhalten gegen salpetrige Säure und dies musste auch nach der obigen Auseinandersetzung rücksichtlich ihrer Ableitung vermuthet werden. Denn auf $\dot{H}C_{12}\left.{H_4 \atop H_2N}\right\} C_2, N_3$ musste $\ddot{N}$ anders wirken als auf $\dot{H}{CO \atop CO_2}C_{12}\left.{H \atop H_5}\right\}N$; erstere konnte möglicher Weise Benzoësäure, in welcher 1 Aeq. H durch 1 Aeq. O ersetzt ist, letztere wahrscheinlich Kohlensäure und Phenylsäure liefern. Die Versuche haben zwar diese Voraussetzung nicht bestätigt, aber andere bemerkenswerthe Resultate geliefert.

Aus arseniger und Salpetersäure bereitete salpetrige Säure bewirkte in einer verdünnten wässrigen Lösung von Anthranilsäure Entwicklung von reinem Stickgas, ohne dass die Flüssigkeit sich veränderte. Unterbricht man die Einwirkung, sobald kein Stickgas sich mehr entwickelt, so erhält man aus der abgedampften concentrirten Lösung ein Netzwerk kleiner farbloser Krystalle, die, umkrystallisirt, in heissem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich sind und in 100 Th. aus:

			Berechnet	nach der Formel:
C	60,26	60,38	60,87	$C_{14}H_6O_6$
H	4,35	4,20	4,35	
O	35,39	35,42	34,78	

bestehen, d. h. *Salicylsäure* sind. Sie verhalten sich auch in allen ihren Eigenschaften wie Salicylsäure. Es verwandelt sich demnach Anthranilsäure durch salpetrige Säure in Stickstoff,

Wasser und Salicylsäure $\dot{H}.C_{14}H_6NO_3 + \dddot{N} = \dot{H}C_{14}H_5O_5 + 2N + \dot{H}$.
Wenn aber die Einwirkung der $\dddot{N}$ länger fortgesetzt wird, so zersetzt sich auch die Salicylsäure und es scheint eine neue, leicht krystallisirbare Säure zu entstehen. Die aus Gaultherinöl bereitete Salicylsäure zeigte ganz gleiches Verhalten.

Behandelt man auf gleiche Weise die Benzaminsäure, so ist die Reaction ganz anders, die Flüssigkeit färbt sich sogleich roth, es scheidet sich ein amorpher rother Niederschlag aus und die Lösung enthält keine Spur Salicylsäure. Der getrocknete Niederschlag ist scharlachroth, in Wasser und Alkohol unlöslich, aber in fixen und kohlensauren Alkalien löslich. Er ist also eine Säure, deren Analysen aber keine constante Zusammensetzung ergaben. Concentrirte Säuren lösen jene Säure und lassen sie bei Zusatz von Wasser unverändert ausscheiden, salpetrige Säure löst die in Wasser suspendirte Säure zu einer widerlich bittern, rothbraunen Flüssigkeit, aus der beim Verdampfen sich schöne gelbe Krystalle einer neuen Säure (Binitrophenylsäure?) aussondern, deren Kalisalz durch Alkohol und Aether in goldgelben Schüppchen niederfällt. Durch rauchende Salpetersäure wird Benzaminsäure in Pikrinsalpetersäure verwandelt.

Die Anthranilsäure und Benzaminsäure besitzen bei so verschiedenem Verhalten gegen salpetrige Säure doch eine grosse Aehnlichkeit in ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure und gegen Salpetersäure.

Trockne Benzaminsäure erhitzt sich mit $\dot{H}\dddot{S}$ und löst sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich im Kochen erst nach langer Zeit zu schwärzen beginnt, und beim Erkalten diamantglänzende, wenig gefärbte Nadeln absetzt. Diese lassen sich durch Umkrystallisiren rein erhalten, lösen sich in Wasser, welchem sie einen intensiv süssen Geschmack ertheilen und bestehen in 100 Th. aus:

		Berechnet.
C_{14}	42,3	41,2
H_{10}	4,9	4,9
N	6,5	6,8
O_{10}	38,0	39,2
S	8,3	7,9

d. h. aus einer gepaarten Säure $\dot{H}_2 \left\{ \begin{matrix} C_{14}H_6NO_3 \\ SO_3 \end{matrix} \right\} + 2\dot{H}$, deren Be-

tandtheile aber so lose gebunden sind, dass sie beim Umkrystallisiren aus Wasser schon eine partielle, durch Zusatz irgend einer Basis eine vollständige Zersetzung in Benzaminsäure und schwefelsaures Salz erleidet.

Auch mit Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure ist, giebt die Benzaminsäure eine in glänzenden Blättchen krystallisirende, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindung, die aus $\dot{H}_2 \left\{ \begin{matrix} C_{14}H_6NO_3 \\ NO_5 \end{matrix} \right\}$ besteht, mit Eisenvitriol und Schwefelsäure Reaction der Salpetersäure giebt und gegen Basen sich wie die vorige Säure verhält.

Anthranilsäure giebt mit Schwefelsäure und Salpetersäure ähnliche Verbindungen, aber die Lösung in Schwefelsäure wird beim Erhitzen sogleich unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt.

Es fragt sich nun endlich, in welcher Beziehung steht Chancel's Carbanilidsäure zur Anthranilsäure und Benzaminsäure? Als Zersetzungsprodukt des aus dem Nitrobenzamid gewonnenen Carbanilamids ist sie ein Abkömmling der Benzoësäure und müsste also nach Kolbe's Anschauungsweise mit der Benzaminsäure identisch sein, denn aus Nitrobenzamid $C_{12}\left.\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\} C_2 \left\{\begin{matrix} O_2 \\ H_2N \end{matrix}\right.$ entsteht durch Schwefelammonium Carbanilamid $C_{12}\begin{matrix} O_4 \\ H_2N \end{matrix} \left\{\begin{matrix} O_2 \\ H_2N \end{matrix}\right.$ d. h. Benzamid $(C_{12}H_5)\,C_2\begin{matrix} O_2 \\ H_2N \end{matrix}$, in dessen Radical 1 Aeq. H durch 1 Aeq. H_2N ersetzt ist und das Carbanilamid zerfällt durch Kalihydrat im ersten Stadium seiner Zersetzung in Ammoniak und carbanilidsaures Kali:

$$\left\{C_{12}\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\} C_2 \left\{\begin{matrix} O_2 \\ H_2N \end{matrix}\right. + \dot{K}\dot{H} = H_3N \text{ und } \dot{K}\left\{C_{12}\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\} C_2, O_3.$$

Die Versuche, welche mit der nach Chancel's Vorschrift bereiteten Carbanilidsäure angestellt wurden, haben obige Voraussetzung bestätigt. Die Säure giebt beim Glühen mit Kalihydrat reichlich Ammoniak und erst Anilin in geringer Menge, wenn totale Zerstörung und Schwärzung eintritt. Dies Verhalten derselben gegen salpetrige, so wie gegen heisse Schwefelsäure stimmen ebenfalls so über ein, dass man an eine Identität der Carbanilidsäure mit der Benzaminsäure nicht zweifeln kann. Nur eine Verschiedenheit zeigte sich: dass nämlich die nach Chancel's

Verfahren bereitete Säure in grossen Krystallen anschiesst, die unter der Mutterlauge klar und durchsichtig bleiben, während die Benzaminsäure nur in kleinen Warzen und Dendriten erhalten wird. Indess erhielt der Verf. auch letztere deutlich krystallisirt, wenn er sie in Kalilauge zur Trockne dampfte und aus dem wieder gelösten Salz mit Essigsäure fällte, und umgekehrt schied sich die Carbanilidsäure aus der ammoniakalischen Lösung bei Zusatz von Essigsäure in Warzen und Dendriten aus.

Fritzsche's Anthranilsäure ist also die wahre Carbanilidsäure und Chancel's Carbanilidsäure ist identisch mit Benzaminsäure.

Kolbe bemerkt über die oben angeführte Zersetzung der Anthranilsäure in Salicylsäure, dass dadurch Hofmann's Vermuthung (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXV, 361) bestätigt werde und die leichte Zersetzbarkeit in Kohlensäure und Phenylsäure zu einer neuen Ansicht über die Zusammensetzung der Salicylsäure führe. Man kann sie nämlich als der Aetherkohlensäure $C_4{H_5O \atop HO}\Big\}{CO_2 \atop CO_2}$ analog aus $C_{12}{H_5O \atop HO}\Big\}{CO_2 \atop CO_2}$ bestehend betrachten, d. h. als saures kohlensaures Phenyloxyd. Dann würde die Zersetzung der Anthranilsäure in Salicylsäure so ausgedrückt werden müssen:

$$\underbrace{\dot{H}\Big\}{CO \atop CO_2}\,C_{12}{H \atop H_5}\Big\}N}_{\text{Anthranilsäure.}} + \dddot{N} = \underbrace{C_{12}{H_5O \atop HO}\Big\}{CO_2 \atop CO_2}}_{\text{Salicylsäure.}} + 2N + \dot{H}.$$

Diese Ansicht wird ihre Bestätigung erhalten, wenn Phenylhydrat mit Chlorkohlenoxyd sich vereinigt zu $C_{12}H_5O\Big\{{COCl \atop CO_2}$, diese Verbindung durch Ammoniak in carbaminsaures Phenyloxyd $C_{12}H_5O\Big\{{COH_2N \atop CO_2}$ übergeht und letzteres mit Kali Salicylsäure liefert. Phenylsaures Kali wird anscheinend durch Kohlensäuregas nicht in salicylsaures Kali verwandelt.

XIX.
Notizen.

1) *Ueber Oxylizarinsäure.*

Dass die *Oxylizarinsäure* (Purpurin), die Schunck (s. d. ourn. LIX, 485) als ein Gemenge von Alizarin mit einen holzrtigen Stoff bezeichnet hatte, wirklich eine bestimmte Verbinung sei, sucht Debus (Ann d. Chem. u. Ph. LXXXVI, 117.) rch einige neue Versuche zu erhärten.

Die von ihm aus verschiedenen Sorten Krapp dargestellte ure war sehr schön krystallisirt, gab bei der Analyse überstimmende Zahlen und hatte alle Eigenschaften, die man von er reinen Substanz erwarten darf. Dennoch wiederholte er von Schunck angegebene Prüfung mit essigsaurem Kupferoxyd.

Eine Quantität der Säure wurde in Alkohol gelöst, mit überüssiger alkoholischer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd setzt und der dunkelbraune Niederschlag abfiltrirt. Das Filt enthielt weder Alizarin noch irgend einen andern Farbstoff. r Niederschlag, welcher aus Beta-Harz mit Kupferoxyd hätte stehen sollen, gab nach sorgfältigem Auswaschen mit Salzsäure setzt, an Weingeist nur unveränderte Oxylizarinsäure ab, die schönen rothgelben Nadeln sich ausschied, sich leicht in unflüssigkeit löste und beim trocknen Erhitzen zu einer rothben Flüssigkeit schmolz, welche beim Erkalten zu langen ncentrisch vereinigten Nadeln von der Farbe des Kaliumeisenanids erstarrte.

Bei der Analyse verloren die Krystalle bei 100° 4,9 p. C. asser, die Rechnung nach der Formel $C_{18}H_6O_6 + \dot{H}$ verlangt 2 p. C. Das krystallisirte Alizarin dagegen verliert bei 100° 8 p. C. Wasser.

---

2) *Ueber das Selenäthyl.*

Von C. A. Joy.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, 35.)

Der Vf. stellte das Selenäthyl durch Destillation einer Lösung von Selenkalium mit ätherschwefelsaurem Kali dar. Das Einfach-Selenkalium wurde aus Kali und Selenwasserstoff auf die der Bildung des Einfach-Schwefelkaliums analoge Art gewonnen, indem Seleneisen durch Salzsäure in einem gegen die Luft abgeschlossenen Apparat zersetzt und das Gas (auf je 1 Th. Selen) in 2 Th. Kalihydrat geleitet wurde. Auf das so bereitete Selenkalium wurden 4 Th. ätherschwefelsaures Salz zur Destillation genommen und daraus ungefähr 25 Grm. Selenäthyl erhalten.

Das Selenäthyl ist eine klare blassgelbe Flüssigkeit von scheusslichem Geruch, schwerer als Wasser und mit diesem nicht mischbar, verbrennt beim Anzünden unter Verbreitung rother Dämpfe. Es verbindet sich wie Telluräthyl mit Sauerstoff u. s. w. Folgende Verbindungen hat der Vf. dargestellt:

Salpetersaures Selenäthyloxyd als eine concentrirte Auflösung, die sich bei weiteren Abdampfen zersetzt und die sich bei Auflösung von Selenäthyl in erwärmter mässig concentrirter Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung bildet. Wird zu dieser Lösung Salzsäure gefügt, so wird sie milchig uud es scheiden sich ölige Tropfen von

Selenäthyl-Chlorür aus. Dieses ist eine blassgelbe, rein geruchlose Flüssigkeit, schwerer als Wasser und nur wenig löslich darin; sie besteht aus C_4H_5SeCl, und liefert, längere Zeit mit der salpeter- und salzsäurehaltigen Flüssigkeit in Berührung, Krystalle von nicht bekannter Zusammensetzung, die eine Säure zu sein scheinen.

Selenäthyloxychlorür $C_4H_5OSe + C_4H_5SeCl$ entsteht, wenn die vorhergehende Verbindung in Ammoniak gelöst, die Lösung verdunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt wird. Es krystallisirt in glänzenden farblosen Würfeln und wird in seiner Lösung durch Chlorwasserstoffsäure in Selenäthyl-Chlorür und durch schweflige Säure in Selenäthyl und Selenäthylchlorür zersetzt.

Selenäthylbromür C_4H_5SeBr ist eine citronengelbe, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, die beim Zusatz von Bromwasserstoff zum salpetersauren Selenäthyloxyd entsteht.

Selenäthyljodür C_4H_5SeJ bildet sich, wenn das salpetersaure oder Chlor-Salz mit Jodwasserstoffsäure vermischt wird. Es ist eine schwarze halb metallisch glänzende, dem Brom ähnelnde Flüssigkeit, geruchlos, schwerer als Wasser und bei 0° nicht fest.

Die letzten beiden Verbindungen sind leicht löslich in Ammoniak.

---

3) *Furfurol*

lässt sich nach v. Babo (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXV, p. 100) am besten durch Behandlung der Kleie mit Chlorzink darstellen. Eine concentrirte Lösung des letztern mit 3 Th. Kleie, oder im Verhältniss von 2 : 5 angewendet liefert die beste Ausbeute. Bei mehr Chlorzink verkohlt die Masse zu rasch. An Wasser nimmt man zweckmässig gerade so viel, dass die Kleie davon vollständig durchdrungen eine feuchte sich ballende Masse bildet. Je reicher die Kleie an Stärkemehl ist, um so weniger giebt sie Furfurol.

Bei der Destillation geht Anfangs Wasser, dann Furfurol theils in Wasser gelöst, theils als schwere gelbe Tropfen unter dem Wasser sich ansammelnd über, später folgt Salzsäure und eine feste Fettmasse, die sich als Margarinsäure auswies und durch Leinwandfilter geschieden wird.

Der Inhalt der Vorlage wird mit Kali neutralisirt, mit Kochsalz gesättigt und dann rectificirt, das Furfurol durch den Scheidetrichter getrennt und das Wasser mit Ammoniak behandelt, um das gelöste Furfurol in Furfuramid umzuwandeln.

Sechs Pfund Kleie lieferten auf diese Weise 1—2 Unzen reines Furfurol, bisweilen sogar noch mehr. Chlorcalcium war auf Kleie wirkungslos.

Stärke und Pektin lieferten mit Chlorzink kein Furfurol.

---

4) Ueber das Drehungsvermögen des Chinidins, Codeins, Narceins, Papaverins und Pikrotoxins.

Von Bouchardat und T. Boudet.

(Journ. de Pharm. Avril 1853.)

Die Vff. erhielten sehr reine Präparate, mit denen sie ihre Untersuchungen anstellten, nämlich von Merck Chinidin, schwefelsaures Chinidin, Papaverin und Codein, von Henry und Delondre schwefelsaures Chinidin, von Boullay das Pikrotoxin und von Aubergier das Narcein.

Das *Chinidin* (0,03135) in (0,96865) Alkohol gelöst, lenkte bei einem spec. Gew. der Flüssigkeit von 0,8567 für 100 Millim. Schicht die Polarisationsebene um 111,9° nach links ab. Die alkoholische Lösung mit Salzsäure versetzt gab eine Ablenkung von 1[illegible]°,67 nach links.

Schwefelsaures Chinidin (0,0396) in (0,9604) angesäuertem Wasser, spec. Gew. = 1,01735 lenkte für 100 Millim. die Ebene um 136°,7 links ab. Dieses Salz war von Merck. Das von Henry und Delondre dagegen lenkte nur um 90°,92 links ab. Letzteres scheint daher ein solches Gemenge gewesen zu sein, von dem Pasteur spricht, und welches aus manchen Chinasorten erhalten zu werden scheint. (S. d. J. LVIII, 376.)

Das Chinidin von Merck hat die grösste Aehnlichkeit mit Chinin: es fällt durch jodhaltige Jodkaliumlösung und der Niederschlag färbt sich bei Luftzutritt eben so; nur lenkt das Chinidin um 111°, das Chinin um 121°,728 nach links (nicht nach rechts, wie man aus Missverstand früher Bouchardat untergelegt hatte).

In einer frühern Abhandlung hat Bouchardat behauptet, dass die links drehende Eigenschaft des Narcotins durch Zusatz von Säure in rechtsdrehende umgewandelt und durch Abstumpfung mit Ammoniak nicht wieder zurückgeführt werde. Dies widerruft er aber jetzt. Vielmehr wird die Drehung nach links vollkommen wieder hergestellt.

Das *Codeïn* (0,06349 Substanz) in (0,93651) Alkohol gelöst giebt bei 0,8462 spec. Gew. für 100 Millim. eine Ablenkung von 118°,2 nach links.

Das *Papaverin* hat, wenn überhaupt eines, ein sehr

schwaches Rotationsvermögen. Es konnte nicht bestimmt werden.

Das *Narceïn* (0,015723) in (0,984277) Alkohol gelöst lenkt bei 0,854264 spec. Gew. die Polarisationsebene für 100 Millim. um 6°,67 links ab.

Das *Pikrotoxin* (0,03125) in (0,96875) Alkohol gelöst, spec. Gew. 0,8737 dreht für 100 Millim. 28°,1 links.

In allen Versuchen ist die Ablenkung für die Uebergangsfarbe (*teint de passage*) bestimmt.

---

5) *Reagens auf Chininsalze.*

Von A. Vogel.

(Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVI, 122.)

Die rothe Färbung des Chinins durch Blutlaugensalz, welche Vogel früher angegeben, hatte Fresenius nicht erhalten können. Es hat daher Vogel neue Versuche über die Ursache des Misslingens gemacht und dabei gefunden, dass es genau auf die Concentration der Kaliumeisencyanürlösung und des Chlorwassers ankommt. Man verfährt daher, um des Erfolges jedesmal sicher zu sein, auf folgende Art:

Schwefelsaures Chinin wird mit Wasser übergossen, so dass ein grosser Theil der Krystalle ungelöst bleibt. Von der Flüssigkeit umgeschüttelt, giesst man einige Tropfen auf ein Uhrglas und setzt so viel frisch bereitetes Chlorwasser hinzu, dass eine klare etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit entsteht. In diese bringt man dann fein gepulvertes Kaliumeisencyanür so lange, bis es sich hell rosenroth färbt. Wird noch mehr des Eisensalzes hinzugefügt, so geht die Farbe schnell in's tief Dunkelrothe über.

Es ist stets eine wässerige Lösung des Chininsalzes der alkoholischen vorzuziehen, weil letztere, wenn nicht genug Chlorwasser vorhanden ist, die concentrirte Blutlaugensalzlösung fällt, wodurch die Bildung der rothen Verbindung erschwert wird. Auch müssen die Reagentien durchaus in der angegebenen Rei-

henfolge mit einander in Berührung gebracht werden, sonst erfolgt keine Reaction.

---

6) Ueber das Kümmelöl

hat Völckel (Ann. d. Ch. u. Pharm. LXXXV, 246.) neue Untersuchungen angestellt. Bekanntlich besteht nach seinen frühern und nach Schweizer's Versuchen des Kümmelöl aus einem sauerstofffreien (Carven) und einem sauerstoffhaltigen Oel (Carvol), von denen letzteres durch Behandlung mit Kali oder Phosphorsäure in Carvacrol verwandelt wird.

Der Vf. hat nun versucht das Carvol in reinem Zustande vom Carven abzuscheiden und dies gelang auf folgendem Wege: Zuvörderst wurde das Kümmelöl mit einer alkoholischen Lösung von Kali vermischt, wodurch eine ihm beigemengte flüchtige färbende Substanz zerstört wurde. Durch Wasser wieder abgeschieden und mit Wasser destillirt erhält man das Oel farblos und von angenehmerem, feinerem Geruch. Es wurde hierauf über Chlorcalcium getrocknet und der fractionnirten Destillation unterworfen. Es beginnt bei 175° zu sieden, der grössere Theil destillirt bis 200° über, dann steigt schnell das Thermometer bis 225° und nun destillirt bis 232° der kleinere Theil über; in der Retorte bleibt ein wenig dickflüssiges stark gefärbtes Oel.

Werden das erste (175—200°) und das mittlere Destillat, welches zwischen 200—225° übergeht, wiederholt umdestillirt, so gelingt es, das Kümmelöl in zwei Haupttheile zu trennen, von denen der grössere vollständig zwischen 175—178°, der kleinere zwischen 225 230° übergeht.

Das Oel, welches zwischen 175—178° übergeht, riecht ähnlich wie Kümmelöl aber viel feiner und angenehmer, hat 0,861 spec. Gew. bei 15° C. und besitzt sonst die Eigenschaften und Zusammensetzung von Schweizer's Carven.

Das Carvol, welches zwischen 225—230° überdestillirt, riecht dem vorigen ähnlich. Es verändert sich bei jeder neuen Destillation etwas und hinterlässt ein wenig eines stark gefärbten dickflüssigen Rückstandes. Es gab bei der Analyse in 100 Th.:

				Berechnet nach der Formel.	
C	80,04	80,17	80,22	80,00	
H	9,45	9,54	9,38	9,33	$C_{30}H_{21}O_2$
O	10,51	10,29	10,40	10,67	

Da das Carven aus C_5H_4 oder $C_{30}H_{24}$ besteht, so hat sich aus diesem das Carvol gebildet, indem 3 Aeq. Wasserstoff aus- und 3 Aeq. Sauerstoff eintreten. Das spec. Gew. des Carvols ist = 0,953 bei 15° C. Er wird heftig von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure angegriffen.

Das Kümmelöl, aus Kümmelsaamen verschiedener Jahrgänge gewonnen, enthält die beiden Oele in ungleicher Menge.

Für das Carvacrol, wofür Schweizer die Formel $C_{26}H_{18}O_2$ giebt, schlägt der Vf. die Formel $C_{30}H_{20}O_2$ vor, welche in 100 Th. verlangt:

		Schweizer.	
C	83,33	82,20	82,84
H	9,26	9,61	9,66
O	7,41	8,19	7,50

Darnach würde durch Einwirkung von Phosphorsäure, Kali oder Jod auf Carvol 1 Aeq. Wasser aus letzterem ausgeschieden. Welche Zersetzung aber vor sich geht, wenn durch Jod aus dem Kampher Carvol gebildet wird, erklärt der Vf. nicht.

---

7) *Verbindungen des Harnstoffs mit Oxyden und Salzen.*

Liebig (Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXV, p. 289), hat drei Verbindungen mit *Quecksilberoxyd* dargestellt, von denen die eine schon von Dessaignes beschrieben ist. Diese wird direkt durch Behandlung des Quecksilberoxyds mit Harnstofflösung erhalten, die beiden andern durch Fällung einer alkalischen Harnstofflösung mit Sublimat oder salpetersaurem Quecksilberoxyd.

1. *Harnstoff und Quecksilberoxyd.*

A. $2\dot{H}g + Ur$ ist die von Dessaignes dargestellte Verbindung, welche im luftleeren Raum getrocknet schwach gelblich ist, und trocken erhitzt sich zerlegt, indem Ammoniak und Quecksilber entweichen und Mellon im Rückstand bleibt. Feucht erhitzt verknistert sie und lässt Funken grünen Lichts im Dunkeln wahrnehmen. L. konnte aber die Verbindung nie völlig frei von cyansaurem Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul erhalten.

B. $3\dot{H}g + Ur$ bildet sich als gelatinöser weisser Niederschlag, wenn mit Kalilauge versetzte Harnstofflösung mit Quecksilberchloridlösung mit neuem Zusatz von Kalilauge vermischt wird. Nach dem Trocknen ist das Pulver röthlich gelb, zersetzt sich beim Erhitzen und leuchtet dabei im Dunkeln, wie das vorige; es entweicht Wasser, kohlensaures Ammoniak und Quecksilber, ohne Rückstand von Mellon. Im Salzsäure und Blausäure löst sich die Verbindung ohne Aufbrausen. Sie enthielt in 100 Th.:

							Berechnet.
$\dot{H}g$	84,1	84,3	83,91	84			84,37
Ur					15,6	16,6	15,63

C. $4\dot{H}g + Ur$. Versetzt man eine alkalische Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, so bildet sich ein weisser, weniger gallertartiger Niederschlag, der sich ähnlich wie der vorige verhält, aber in 100 Th. aus

					Berechnet.
$\dot{H}g$	8792	87,3	88,72	87,4	87,804
Ur		12,7	10,96		12,196

besteht.

2. Harnstoff und Silberoxyd, $3\dot{A}g + Ur$.

Frisch gefälltes und feuchtes Silberoxyd mit Harnstofflösung bei 40—50° hingestellt, wird heller grau und körnig, unter dem Mikroskop zeigen sich ziemlich regelmässige kaum gefärbte Prismen. Die Verbindung löst sich leicht und ohne Gasentwickelung in Salpetersäure, schwer in Ammoniak, verglimmt mit glühenden Körpern berührt, unter Ammoniakentwickelung und Bildung von cyansaurem Silberoxydul und Cyansilber. Die Analyse ergab als Zusammensetzung in 100 Th.:

							Berechn.
$\dot{A}g$		84,32	84,54	84,81	83,50	84,68	84,75	85,29
Ur	14,25							14,71

3. Harnstoff und salpetersaures Quecksilberoxyd.

A. Ur, $\ddot{\ddot{N}}$, $4\dot{H}g$ scheidet sich als schweres weisses Pulver aus einer sehr verdünnten Lösung von Harnstoff und dem Queck-

silbersalz aus. Unter dem Mikroskop stellt es runde Körner dar, die aus kleinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehen. Es enthielt in 100 Th.:

			Berechnet.
$\ddot{\ddot{N}}$	9,55		9,90
Ur	10,95		10,98
$\dot{H}g$	78,58	79,14	79,12

B. Ur, $\ddot{\ddot{N}}$, 2$\dot{H}$g entsteht, wenn eine Lösung krystallisirten salpetersauren Harnstoffs in eine etwas salpetersäurehaltige, mässig verdünnte Lösung salpetersauren Quecksilberoxyds bis zur nicht mehr verschwindenden Trübung gegossen wird. Aus dem Filtrat scheiden sich harte krystallinische Krusten glänzender durchsichtiger Tafeln ab, die mit siedendem Wasser sich in die vorige Verbindung und salpetersauren Harnstoff zerlegen. Die Analyse ergab 16,1 p. C. $\ddot{\ddot{N}}$, 18,9 p. C. Harnstoff und 65,6 Quecksilberoxyd.

C. Ur, $\ddot{\ddot{N}}$, 3$\dot{H}$g bildet sich bei Zusatz einer verdünnten Lösung salpetersauren Quecksilberoxyds zu Harnstofflösung. Der weisse Brei ändert sich bei 40—50° in sechsseitige Blättchen um, unter denen die erste und zweite Verbindung sich bemerken lassen. Die Analyse ergab das eine Mal 77,5 das andere Mal 80,3 p. C. Schwefelquecksilber. Enthält sie auf 1Ur$\ddot{\ddot{N}}$ 3$\dot{H}$g, so hätte man 79,4 p. C. Schwefelquecksilber erhalten müssen.

---

8) *Kynurensäure*

ist eine neue Säure, welche Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, p. 125) im Hundeharn entdeckt hat. Sie setzt sich aus dem Urin des Hundes an manchen Tagen als ein sehr feiner Niederschlag ab. Löst man diesen in Kalkwasser, verdünnt und setzt in der Wärme Salzsäure zu, so erhält man Kynurensäure in sehr feinen farblosen Nadeln, die trocken Seidenglanz haben, und blaues Lakmuspapier röthen. In einer Glasröhre erhitzt schmelzen sie zu einer braunen Flüssigkeit, welche bei weiterer Wärme unter Zurücklassung von sehr wenig Kohle in seiden-

glänzenden farblosen Krystallen sublimirt. Dies Sublimat ist leicht löslich in Alkohol, was die ursprüngliche Säure nicht ist.

Der anfangs durch Salzsäure in alkalischen Lösungen der Kynurensäure entstehende Niederschlag löst sich im Ueberschuss der Salzsäure (Unterschied von der Harnsäure). In siedender verdünnter Salpetersäure löst sie sich ohne sichtbare Veränderung, eben so in Schwefel- und Salzsäure; die heissen gesättigten Lösungen erstarren beim Erkalten zu einem Brei kurzer glänzender Nadeln.

In concentrirter Schwefelsäure bräunt sich die Kynurensäure beim Erwärmen und bei Zusatz von Wasser scheidet sich aus der schwefelsauren Lösung ein citronengelber amorpher Niederschlag aus.

In Aetzalkalien und Erden, so wie in erwärmten kohlensauren Alkalien löst sich die Säure leicht auf und man erhält aus diesen Lösungen gut krystallisirte Salze: das Kalksalz in sternförmig vereinigten kurzen, harten Nadeln, das Barytsalz in perlmutterglänzenden Blättchen. Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen dicken weissen Niederschlag, der beim Erwärmen nicht löslich ist. In Alkohol und Aether ist die Kynurensäure unlöslich.

Anscheinend enthält die Säure keinen Stickstoff, wenigstens gaben die geringen zum Versuch angewendeten Mengen keine deutliche Reaction auf Stickstoff.

---

9) *Zum Studium der Milch.*

J. Girardin (Journ. de Pharm. 3. Sér. XXIII, 401) erhielt durch einen Thierarzt Milch zugeschickt, die ganz fadenziehend und abschmeckend wurde, sobald sie kurze Zeit gestanden und die Säuerung eintrat. Es waren mit den Kühen, welche diese Milch gaben, alle möglichen ärztlichen Versuche rücksichtlich der Fütterung gemacht worden, aber vergeblich. Der Vf. analysirte daher die Milch, da er in derselben zufolge seiner frühern Erfahrungen über den Albumingehalt der normalen Milch, jenen Stoff darin vermuthete, auf folgende Art:

Die sich selbst überlassene und völlig coagulirte Milch urde durch ein dichtes Tuch geseiht, der Rückstand mit Wasser ewaschen, mit Aether ausgekocht und dann im Oelbade geocknet. Das filtrirte Serum wurde mit Sublimatlösung gefällt, er Niederschlag mit schwach alkoholischem Wasser ausgeaschen, bei 100° getrocknet und aus ihm das Albumin berechet, für je 100 Th. desselben 93,45 Albumin. Das Filtrat von em Sublimatniederschlag lieferte, nachdem es durch Schwefelasserstoff behandelt war, beim Verdampfen zur Trockne bis 10° den Milchzucker und die Salze der Milch.

Auf diese Weise lieferte die Milch gesunder Kühe in 100 Th.:

	im Juli 1847.			Novbr. 1847.
Wasser	86,304	85,081	88,112	86,063
Caseïn	4,619	4,948	3,300	6,140
Milchzucker und Salze	5,239	4,570	3,802	5,000
Butter	5,500	5,017	4,320	2,480
Albumin	0,338	0,384	0,466	0,317
este Bestandth. überhaupt	13,696	14,919	11,888	13,937

Die fadenziehende Milch während der Krankheit von 5 Thieren eferte in 100 Th. nach derselben Methode folgende Zusammenetzung:

	1. geronnen, dick gelblich.	2. Nicht geronnen, schleimig, fadenziehend, etwas gelblich.			3. Geronnen mit gelblichen Punkten in der Masse.			5. Vollkommen geronnen.			6. Völlig geronnen.		
	6. Juli.	6. Jul.	16. Jul.	30. Jul.	6. Jul.	16. Jul.	30. Jul.	6. Jul.	16. Jul.	30. Jul.	6. Jul.	16. Jul.	12. Aug
Wasser	90,35	88,53	87,88	90,0	89,14	86,58	88,12	89,27	87,22	84,90	91,57	89,67	88,20
Caseïn	0,48	0,24	0,45	2,50	1,76	2,51	2,95	0,43	1,86	2,65	0,44	3,26	2,62
Milchzucker und Salz	0,20	0,50	0,40	1,72	1,72	1,70	1,59	0,44	1,94	2,75	0,47	2,19	2,68
Butter	0,07	0,05	0,16	0,78	0,58	0,99	0,89	0,10	0,62	1,35	0,10	0,09	1,44
Albumin	8,90	10,68	11,02	5,00	6,80	8,22	6,45	9,76	8,36	8,35	7,42	4,79	5,06

Der Vf. rieth dem Thierarzt, bei den kranken Kühen eine ılpetersäurehaltige Limonade als Arzneimittel zu brauchen, da ei Albuminurie sich eine solche gut bewährt hatte. In der 'hat besserte sich auch dadurch nach kurzer Zeit die Milch ınd kam auf ihre normale Beschaffenheit zurück. Im November ıekam der Vf. von den Kühen 1. 3. 4. 5. Milch zur Unter-ıuchung und diese enthielt nun:

	1.	3.	4.	5.
Wasser	90,321	87,552	83,617	85,057
Caseïn	5,557	5,557	7,400	6,780
Milchzucker und Salze	4,543	3,928	4,443	4,550
Butter	6,857	2,571	3,887	3,320
Albumin	0,322	0,392	0,653	0,293

---

10) Die Bestandtheile des Froschfleisches

ine von Grohé (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXV, 233) von leuem untersucht, um die Angaben Moleschotts über ihren 'ehalt an Harnstoff und Oxalsäure zu prüfen. Der Vf. fand ber von diesen beiden Bestandtheilen nichts, sondern die Kry-talle, welche Moleschott dafür gehalten, wiesen sich als reatin, Kreatinin und salpetersaures Kali aus.

Die zerkleinerten Theile des Froschfleisches, aus den untern xtremitäten, Bauchmuskeln und dem Herzen entlehnt, wurden ıit lauwarmem Wasser gequirlt und abgepresst. Das rückstän-ige grauröthliche Fleischfibrin verhält sich gegen Kalkwasser ıd Chlorwasserstoffsäure wie Fleischfibrin anderer Thier-ıttungen.

Aus der abgepressten schwach röthlichen trüben Flüssigkeit ındert sich bei 65—70° ein weisses Gerinnsel ab und die Flüs-igkeit wird gelb und hat den Geruch der Fleischbrühe. Das ıit Barytwasser versetzte Filtrat wurde zur Trockne gedampft, er Rückstand mit Alkohol ausgezogen und der Auszug zur yrupsconsistenz verdampft. Es liefert Krystalle von Kreatin, hlorkalium, Chlornatrium und wahrscheinlich inosinsaurem Al-ıli. Die Mutterlauge mit Salpetersäure versetzt lieferte salpeter-ıures Kali. Das ausgeschiedene Kreatin enthielt ausserdem ıch Kreatinin.

Aus dem in Alkohol unlöslichen Theile des Extractes krystallisirten nach einigen Tagen linien-lange Prismen von phosphorsaurem Kali.

Der Syrup, aus welchem Kreatin und Kreatinin sich abgesetzt, mit Alkohol und Schwefelsäure versetzt, enthielt in dem Filtrat Milchsäure, die mit Aether ausgezogen und an Kalk gebunden wurde.

Es finden sich also im Froschfleisch dieselben anorganischen und organischen Stoffe wie in den anderen bisher untersuchten Fleischsorten.

Literatur.

Lehrbuch der chemischen Technologie, zum Unterricht und Selbststudium bearbeitet von Dr. F. Knapp. Zweiten Bandes neunte bis zwölfte Lieferung. (Schluss des zweiten Bandes.) Mit zahlreichen Holzschnitten. Braunschweig. Druck und Verlag von F. Vieweg u. Sohn 1853.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. Von Liebig, Poggendorff und Wöhler. Redigirt von H. Kolbe. Fünften Bandes vierte Lieferung. (In der Reihe die 30. Lieferung. Braunschweig. F. Vieweg und Sohn. 1853.

Supplemente zum Handwörterbuche der reinen und angewandten Chemie etc. Redigirt von H. Kolbe. Fünfte Lieferung. Braunschweig. F. Vieweg und Sohn. 1853.

Chemische Untersuchung des jod- und bromhaltigen Mineralwasser zu Hall bei Kremsmünster im Auftrage des hochl. o. d. e. Landes-Collegiums, ausgeführt von Josef Netwald, Dr. der Heilkunde etc., im Jahre 1853. Linz, Druck von Jos. Feichtinger's Erben.

Fütterungs-, Cultur-, Düngungs- und Vegetationsversuche nebst chemischen Untersuchungen und meteorologischen Beobachtungen. Zweiter Bericht über die landwirthschaftliche Versuchsstation in Möckern, auf dem Gute der Leipziger ökonomischen Societät. Leipzig bei G. Wigand. 1853.

Inhalt:

1) Ueber *Milchproduktion*, Fütterungsversuche mit Kühen, ausgeführt von J. G. Bähr und Dr. E. Wolff.
2) Ueber *Fleischproduktion*, Fütterungsversuche mit Schafen, ausgeführt von J. G. Bähr und Dr. E. Wolff.
3) Beobachtungen über *Düngerproduktion* bei Kühen und bei Schafen von Dr. E. Wolff.

XX.

Ueber die Alkaloide der Chinarinden.

Von

L. Pasteur.

(*Compt. rend. XXXVII.*)

Es ist ungefähr ein halbes Jahrhundert, dass das Cinchonin, elches schon Dr. Duncan in Edinburg bemerkt hatte, zum rsten Mal isolirt und rein erhalten wurde von Gomès, Arzt Lissabon. Er schrieb seiner Anwesenheit die Wirkung der hinarinden zu, verkannte aber seine alkalische Natur, welche st gegen 1820 von Pelletier und Caventou bestimmt urde; diese beiden Chemiker machten gleichzeitig die so wichtig wordene Entdeckung des Chinins. Ungefähr zwölf Jahre später kannten Henry und Delondre in der gelben Chinarinde n drittes Alkaloid, welches sie Chinidin nannten. Sertürner, er Entdecker des Morphins, zeigte 1829, dass die Mutterlaugen on schwefelsaurem Chinin eine unkrystallisirbare Base, welche r Chinoidin nannte, enthielten, der er die fiebervertreibenden Virkungen zuschrieb.

Die Eigenschaften des Chinins und Cinchonins sind hineichend bekannt. Ueber das Chinidin und Chinoidin herrschen doch die widersprechendsten Meinungen.

Ich glaube alle Schwierigkeiten gehoben zu haben. Die Reultate meiner Arbeit zeigen deutlich die ganz neuen molecularen eziehungen zwischen den verschiedenen Alkaloiden der Chinainden.

§. I. *Cinchonicin.* Wenn das Cinchonin in irgend einer seiner Salz-Verbindungen dem Einflusse der Hitze ausgesetzt wird, so verwandelt es sich in eine neue, mit dem Cinchonin isomere, aber von demselben ganz verschiedene Base. Ich nenne sie *Cinchonicin.* Alle Salze des Cinchonins können zur Darstellung des Cinchonicins dienen; doch muss das Cinchoninsalz, damit die Umwandlung leicht und vollständig sei, gewissen Bedingungen unterworfen werden. Im Allgemeinen schmelzen und zersetzen sich die Salze unmittelbar beim Erhitzen, und wenn man nicht die Schmelzung des Salzes bei einer von der seiner Zersetzung ziemlich entfernten Temperatur durch einen besondern Kunstgriff befördert, so entsteht wohl Cinchonicin, aber es wird durch eine tiefergehende Einwirkung der Hitze bald zerstört. Das gewöhnliche schwefelsaure Cinchonin z. B. direct erhitzt, schmilzt, dann zersetzt es sich bald und liefert eine schöne harzartige rothe Substanz, welche ein Umwandlungsprodukt des Cinchonicins ist. Wenn man aber dem Sulfat, bevor es der Einwirkung der Hitze ausgesetzt wird, ein wenig Wasser und Schwefelsäure zufügt, bleibt es geschmolzen, selbst nach Verflüchtigung alles Wassers, bei niedriger Temperatur und man braucht es nur in diesem Zustande drei bis vier Stunden lang auf 120 bis 130° zu erhalten, um es vollständig in schwefelsaures Cinchonicin umzuwandeln. Es bildet sich eine ausserordentlich geringe, fast unwägbare Menge von der färbenden Substanz.

Ich werde zeigen, dass, wenn die Hitze eine wichtige Rolle bei dieser Umwandlung des Cinchonins spielt, der glasige, harzartige Zustand des Produkts einen wesentlichen Einfluss hat und die Isomerie sich in ihren Ursachen gewiss den Umwandlungen anschliesst, wovon die anorganische Chemie mehrere Beispiele darbietet in dem weichen Schwefel, dem rothen Phosphor, der glasigen arsenigen Säure.

§. II. *Chinicin.* Alles bis jetzt Gesagte gilt Wort für Wort auch für die Salze des Chinin. Wird irgend ein Salz dieser Base der Hitze ausgesetzt, so verwandelt es sich in ein neues, mit dem Chinin isomeres Alkaloid. Es ist nothwendig und es genügt, dass das Salz ähnlichen Bedingungen unterworfen wird, welche ich eben für das Cinchonin bezeichnet habe. Ich nenne das neue Alkaloid *Chinicin.* Das bequemste Verfahren zur Darstellung desselben besteht darin, dass man dem käuflichen schwe-

elsauren Chinin etwas Wasser und Schwefelsäure zusetzt. Selbst nach Verjagung des Wassers bleibt das Salz geschmolzen und nachdem es drei bis vier Stunden im Oelbade einer Temperatur von 120 — 130° ausgesetzt worden ist, findet man die ganze Masse in schwefelsaures Chinicin umgewandelt, wobei ausserordentlich wenig von der färbenden Substanz entsteht.

In den allgemeinen Eigenschaften des Cinchonicins und Chinicins zeigen sie sehr merkwürdige Analogien mit den isomeren Substanzen, aus denen sie entstehen. Sie besitzen insbesondere unter einander die grösste Aehnlichkeit. Beide sind fast unlöslich in Wasser, sehr löslich in gewöhnlichem und absolutem Alkohol; beide verbinden sich leicht mit Kohlensäure und treiben in der Kälte das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus. Beide werden in Form flüssiger Harze aus ihren Lösungen gefällt, ähnlich wie Chinin unter gewissen Umständen. Beide endlich lenken die Polarisationsebene nach rechts ab. Sie sind beide sehr bitter und fiebervertreibend.

§. III. *Chinidin.* Ich habe bereits auf die Widersprüche hingewiesen, welche sich in den Arbeiten der Chemiker, die sich mit dem Chinidin beschäftigt haben, vorfinden. Diese Widersprüche rühren daher, dass man unter dem Namen Chinidin zwei hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften ganz verschiedene Alkaloide begriffen hat, welche sich fast immer mit einander gemengt in dem käuflichen Chinin vorfinden, wenn man dieses nicht durch mehrere successive Krystallisationen sorgfältig gereinigt hat. So ist das 1833 von Henry und Delondre entdeckte Chinidin etwas ganz anderes, als was man jetzt in ganz Deutschland und Frankreich mit diesem Namen bezeichnet und das deutsche Produkt ist sehr oft reichlich mit dem von Henry und Delondre entdeckten gemengt. Man wird in meiner Abhandlung alle die nothwendigen Details über die Eigenschaften und die Zusammensetzung der beiden Chinidine finden. Um sie zu charakterisiren, füge ich nur hinzu, dass das eine derselben, für welches ich den Namen Chinidin beibehalte, wasserhaltig, efflorescirend und mit dem *Chinin isomer* ist, dass es die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, und eben so wie das isomere Chinin die grüne Färbung nach Zusatz von Chlor und Ammoniak zeigt. Die andere Base, welche ich Cinchonidin nenne, ist wasserfrei, mit dem *Cinchonin iso-*

mer, lenkt die Polarisationsebene nach links und giebt nicht die grüne Färbung. Diese findet sich jetzt am häufigsten in den käuflichen Proben. Es ist immer sehr leicht zu erkennen, ob sie Chinidin enthalten, indem man eine frische Krystallisation von Cinchonidin erwärmter Luft aussetzt. Alle Krystalle von Chinidin werden sofort unter Beibehaltung ihrer Form verwittern und sich durch ihr matt weisses Ansehen von den durchsichtig gebliebenen Krystallen des Cinchonidins unterscheiden. Man kann sie mittelst der grünen Färbung durch Chlor und Ammoniak unterscheiden.

Es giebt also in den Chinarinden vier Hauptalkaloide: Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin.

§. IV. *Einwirkung der Wärme auf Chinidin und Cinchonidin.* Ich habe die beiden neuen Basen Chinidin und Cinchonidin der Einwirkung einer gemässigten Wärme ausgesetzt, in der Art, wie das Chinin und Cinchonin und habe genau dieselben Resultate erhalten. Die beiden neuen Basen wandeln sich vollständig in isomere Basen von gleichem Gewicht um, mit derselben Leichtigkeit und unter den nämlichen Umständen wie die Chinin- und Cinchoninsalze. Uebrigens aber, und dies ist eine der wesentlichsten Thatsachen dieser Arbeit, sind die beiden durch Umwandlung des Chinidins und Cinchonidins erhaltenen Basen identisch, die erste mit dem Chinicin, die zweite mit Cinchonicin. Wir gelangen auf diese Art zu dem merkwürdigen Resultat: dass die zwei ersten der vier Hauptbasen der Chinarinden, Chinin und Chinidin, vollständig in ein gleiches Gewicht einer neuen Base, das Chinicin umgewandelt werden können, was beweist, dass dieselben nothwendig isomer sein müssen; die beiden andern; Cinchonin und Cinchonidin, verwandeln sich unter den nämlichen Umständen in gleicher Weise in eine zweite Base, das Cinchonicin, wodurch ebenfalls ihre Isomerie bewiesen wird.

Die molecularen Beziehungen, welche diese Resultate andeuten, gewinnen einen neuen Charakter, wenn man die Rotationsvermögen dieser vorstehenden 6 Alkaloide vergleicht. Wir betrachten zuerst die drei isomeren, Chinin, Chinidin, Chinicin. Das Chinin dreht nach links, das Chinidin nach rechts und alle beide beträchtlich. Das Chinicin dreht nach rechts, aber im Vergleich zum Rotationsvermögen der ersten beiden in sehr geringem Grade.

Dieselben Verhältnisse zeigen sich bei den drei isomeren, Cinchonin, Cinchonidin, Cinchonicin. Cinchonin und Cinchonidin lenken das eine nach rechts, das andere nach links, beide bedeutend. Das Cinchonicin dagegen lenkt sehr wenig nach rechts. Die folgerichtigste, ich möchte sagen die nothwendige Interpretation dieser Resultate ist die folgende. Das Molekul des Chinins ist doppelt, gebildet aus zwei activen Körpern, deren einer sehr nach links, und der andere sehr wenig nach rechts dreht. Dieser letztere bei Einwirkung der Hitze sehr beständige Körper widersteht einer isomeren Umwandlung, und ohne Veränderung in dem Chinicin bestehend, veranlasst er in diesem eine geringe Ablenkung nach rechts. Dagegen wird die andere sehr active Gruppe inactiv, wenn man das Chinin erhitzt und es sich in Chinicin verwandelt. Das Chinicin würde demnach nichts anderes sein, als Chinin, dessen eine der constituirenden activen Gruppen inactiv wird; oder Chinidin, dessen eine der constituirenden Gruppen inactiv wird; in dem Chinidin aber würde diese sehr active Gruppe nach rechts drehend sein, anstatt nach links, wie in dem Chinin und immer verbunden mit dieser nämlichen wenig activen und beständigen rechten Gruppe, welche in dem Chinicin die geringe Ablenkung nach rechts verursacht. Ich würde das so eben Gesagte Wort für Wort auf die drei isomeren Cinchonin, Cinchonidin, Cinchonicin anwenden können, welche den drei ersten Basen entsprechend zusammengesetzt sind, denn sie zeigen genau dieselben Relationen.

§. V. *Chinoidin.* Ich werde nicht in das Detail der Versuche, welche ich über das Chinoidin unternommen habe, eingehen, aber auf einen Punkt möchte ich die Aufmerksamkeit der Fabrikanten von schwefelsaurem Chinin und der Gesellschaften, welche die Chinarinden in Amerika sammeln, lenken. Das Chinoidin ist immer ein Umwandlungsprodukt der Alkalien der Chinarinden; es ist doppelten Ursprungs. Es entsteht bei der Fabrikation des schwefelsauren Chinins, und insbesondere in den Wäldern der neuen Welt, wenn der Arbeiter die frisch abgeschälte Rinde zum Trocknen an die Sonne legt. Dann verändern sich die in diesen Rinden enthaltenen Salze von Chinin, Cinchonin etc. und bilden harzartige und färbende Substanzen, welche den grössern Theil des käuflichen Chinoidins ausmachen. Ich fand, dass wenn irgend ein Salz von Chinin und Cinchonin

nur einige Stunden der Sonne ausgesetzt wird, in verdünnter oder concentrirter Lösung, es sich so weit verändert, dass die Flüssigkeit eine ausserordentlich dunkel rothbraune Farbe annimmt. Diese Veränderung ist übrigens von derselben Natur, als die, welche unter dem Einflusse einer höhern Temperatur entsteht. Ich glaube daher, dass man erhebliche Verluste an Chinin, Cinchonin etc. vermeiden und dass man eine Ausziehung dieser Basen erleichtern würde, wenn man die Chinarinden, so wie sie geerntet worden sind, vorsichtig vor dem Zutritt der Luft schützte und im Dunkeln trocknete. Der Chininfabrikant muss ebenfalls jeden Einfluss starken Lichts vermeiden.

XXI.

Umwandlung der Weinsäure in Traubensäure. Entdeckung der inactiven Weinsäure. Neue Methode der Scheidung der Traubensäure in rechte und linke Weinsäure.

Von

L. Pasteur.

(*Compt. rend. XXXVII.*)

In der vorangehenden Arbeit habe ich gezeigt, dass alle Salze von Cinchonin, Chinin, Chinidin und Cinchonidin unter dem Einfluss der Hitze umgewandelt werden können in Salze von Chinicin und Cinchonicin, neue, mit Chinin und Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin isomere organische Basen. Bedient man sich zur Untersuchung dieser isomeren Umwandlungen der weinsauren Salze der genannten Alkalien und verfolgt die Einwirkung der Wärme weit über den Punkt hinaus, wo sich das Cinchonicin und Chinicin bildet, so erstreckt sich der verändernde Einfluss der Wärme auf die Weinsäure selbst. Um die Ideen

besser festzuhalten, betrachten wir ausschliesslich das weinsaure Cinchonin. Wird dieses Salz einer gradweise zunehmenden Temperatur ausgesetzt, so wird es anfangs weinsaures Cinchonicin. Erhitzt man weiter, so verändert sich das Cinchonicin; es verliert Wasser, färbt sich und verwandelt sich in Chinoidin. Die Weinsäure zeigt ihrerseits wichtige Veränderungen, und nach fünf- bis sechsstündigem Erhitzen auf 170° ist ein Theil in Traubensäure verwandelt. Man zerbricht das Gefäss, zieht die darin enthaltene harzartige schwarze Masse mit siedendem Wasser aus und setzt zur filtrirten Flüssigkeit nach dem Erkalten Chlorcalcium im Ueberschuss, wodurch alle Traubensäure sofort als traubensaurer Kalk gefällt wird, aus dem sich die Säure leicht ausziehen lässt.

Die Hauptrolle des Cinchonicins in dieser Operation besteht darin, dass es der Weinsäure etwas Beständigkeit giebt und ihr gestattet, eine Temperatur zu ertragen, ohne zerstört zu werden, welche die freie Säure rasch verändern würde. Das Cinchonin und Cinchonicin spielen, als auf das polarisirte Licht wirksame Substanzen, keine Rolle in dieser Umwandlung. Der Weinsäure-Aether z. B., eine Verbindung, worin Weinsäure mit einem inactiven Körper verbunden ist, und die eine hohe Temperatur ertragen kann, ohne zerstört zu werden, liefert nach der Einwirkung der Hitze beträchtliche Mengen von Traubensäure.

Die so künstlich dargestellte Traubensäure ist nach allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit der natürlichen Säure identisch. Sie besitzt insbesondere die wichtige Eigenschaft, wieder in rechte und in linke Weinsäure zerlegbar zu sein; die in ihren Verbindungen mit den Basen gleiches Rotationsvermögen in entgegengesetzter Richtung zeigen.

Diese Spaltung der künstlichen Traubensäure in rechte und linke Weinsäure führt zu dem Schluss, dass die gewöhnliche rechte Weinsäure künstlich in ihre entgegengesetzte linke Weinsäure umgewandelt werden kann; eine sehr merkwürdige Consequenz, wenn man sie insbesondere mit der ausserordentlichen Thatsache vergleicht, deren Erklärung ohne Zweifel einmal erfolgen wird, dass unter keiner Bedingung ein auf das polarisirte Licht actives Produkt erzeugt wird, wenn man von einem inactiven Körper ausgeht, während fast alle durch die Natur im

Schoosse des pflanzlichen Organismus erzeugten Substanzen nach Art der Weinsäure dissymetrisch sind.

Was dieser Thatsache der Umwandlung der rechten Weinsäure in Traubensäure eine besondere Originalität verleiht, ist, wie ich nachgewiesen habe, dass die linke Weinsäure ihrerseits sich in Traubensäure umwandelt.

Lange Zeit hindurch hielt ich die Erzeugung von Traubensäure aus Weinsäure für unmöglich. Ich sagte mir, dass die Traubensäure eine Verbindung ist von rechter und linker Weinsäure. Das Problem der Umwandlung von rechter Weinsäure in Traubensäure ist somit dasselbe, wie das der Umwandlung von rechter Weinsäure in linke. Nun wird Alles, was mit der rechten Säure vorgenommen wird, unter den nämlichen Umständen auch mit der linken vorgenommen. Wenn daher irgend ein auf die rechte angewendeter Versuch linke gäbe, würde derselbe Versuch auf die linke angewendet rechte geben. Die Umwandlung scheint somit unmöglich. Man kann höchstens inactive Säure erhalten.

Der Versuch hat glücklicherweise die Unrichtigkeit dieser theoretischen Deductionen ergeben. Sie haben mir indess als Führer gedient, und so wenig ich darauf ausging, die Umwandlung der Weinsäure in Traubensäure zu suchen, so sehr vervielfältigte ich die Prüfungen zur Darstellung inactiver Weinsäure. Diese schien mir nicht nur vom theoretischen Standpunkte aus möglich zu sein; ich kannte ja die innige Beziehung zwischen Weinsäure und Aepfelsäure, und ich hatte früher inactive Aepfelsäure erhalten. Indem ich die inactive Weinsäure suchte, fand ich die Traubensäure. Aber dieselbe Operation lieferte mir ebenfalls sehr bedeutende Mengen inactiver Weinsäure. Mit andern Worten, ich habe zugleich mit der Traubensäure eine Weinsäure ohne irgend eine Einwirkung auf das polarisirte Licht erhalten, welche niemals unter denselben Umständen wie die Traubensäure in rechte und linke Weinsäure zerlegbar ist, eine äusserst merkwürdige Säure, welche vollkommen krystallisirt ist und Salze giebt, welche hinsichtlich der Schönheit ihrer Formen weder den weinsauren noch den traubensauren nachstehen. Ich sagte oben, dass nach Behandlung des mehre Stunden auf 170° erhitzten weinsauren Cinchonins mit Wasser und Zusatz von Chlor-

calcium, die auf Kosten der Weinsäure gebildete Traubensäure als traubensaurer Kalk gefällt werde. Wenn man dann sofort die Flüssigkeit zur Abscheidung des traubensauren Salzes filtrirt, so scheidet sich nach 24 Stunden eine neue Krystallisation ab, welche aus inactivem weinsauren Kalk besteht, aus dem die inactive Weinsäure leicht abgeschieden werden kann.

Endlich habe ich erkannt, dass die inactive Weinsäure in dem vorstehenden Versuch nur auf Kosten der schon gebildeten Traubensäure entstehen kann. Dies wird dadurch bewiesen, dass wenn das traubensaure Cinchonin einige Stunden auf 170° erhalten wird, eine bedeutende Menge sich in diese inactive Weinsäure umwandelt.

Die Chemie besitzt jetzt also vier Weinsäuren: rechte Säure, linke Säure, die Verbindung der beiden oder die Traubensäure und die inactive Säure, welche weder rechte noch linke, noch eine aus rechter und linker gebildete Verbindung ist. Es ist gewöhnliche *nicht drehende* Weinsäure (*détordu*).

Gewiss ist diese Reihe der vier isomeren Weinsäuren ein Typus, an welchen sich in der Folge eine Menge anderer anreihen werden.

Man möchte indessen in der weiteren Anwendung dieser neuen Resultate eine bedeutende Schwierigkeit befürchten. Um von dem rechten zum linken Grenzpunkte zu kommen, muss man die Traubensäure, welche die Verbindung der beiden ist, passiren, und diese weiter zerlegen. Mein Verfahren der Zersetzung ist folgendes: ich bilde das Doppelsalz von Natron und Ammoniak, die Krystalle, welche entstehen, sind zweierlei Art; ich trenne diese durch Auslesen nach dem Charakter ihrer hemiëdrischen Form. Es giebt hier nichts Allgemeines. Diese Zerlegung erscheint hier wie ein Zufall. Sie ist ein sehr sonderbares Phänomen, dessen nächste Ursache man aber nicht einsieht; im Uebrigen zeigt nur ein einziges traubensaures Salz diese Zerlegung; somit würde man in einer andern Reihe als der der Weinsäure eine neue Traubensäure erhalten, aber es vielleicht unmöglich sein, sie zu spalten und das Entgegengesetzte von dem Produkt, von welchem man zur Darstellung desselben ausginge, würde unbekannt bleiben. Dies war noch unlängst der Zustand der Frage; aber ich habe vor Kurzem ein

Verfahren gefunden, das nicht mehr auf dem Auslesen mit der Hand und der mechanischen Zerlegung der Traubensäure, sondern auf ganz allgemeinen chemischen Principien beruht.

Schon vor einem Jahre habe ich gezeigt, dass die absolute Identität der physikalischen und chemischen Eigenschaften der rechten und linken sich nicht deckenden Körper zu existiren aufhört, wenn man diese Produkte mit activen Körpern zusammenbringt. So sind die rechten und linken weinsauren Salze ein und desselben activen organischen Alkalis durch ihre Krystall-Formen, ihre Löslichkeit etc. gänzlich verschieden; es war daher zu erwarten, dass man diese Unähnlichkeit zur Isolirung der beiden die Traubensäure bildenden Weinsäuren benutzen könnte; nach vielen mit verschiedenen Alkaloiden fruchtlos angestellten Versuchen fand ich die beiden Basen Chinicin und Cinchonicin dem Zweck entsprechend. Bereitet man z. B. das traubensaure Cinchonicin, so enthält bei einer gewissen Concentration der Lösung die erste Krystallisation zum grössern Theil immer linkes weinsaures Cinchonicin; das rechte weinsaure Salz bleibt in der Mutterlauge. Ein ähnliches Resultat liefert das Chinicin, nur setzt sich in diesem Falle das rechte weinsaure Salz zuerst ab. Wenn man daher in einem organischen Produkt eine der Traubensäure ähnliche binäre Constitution vermuthet, so wird man es mit einer activen Substanz zusammenbringen müssen, welche wegen der nothwendigen Ungleichheit der Eigenschaften der Verbindungen, die sie mit den Gliedern der zusammengesetzten Gruppe zu bilden fähig ist, die Trennung dieser letztern erlaubt.

Die so eben mitgetheilten Resultate öffnen den Untersuchungen, welche ich seit einigen Jahren verfolge, eine neue Zukunft. Man kann jetzt als gewiss annehmen, dass es allgemeine Verfahren giebt, nach welchen man von einem rechten Körper zu dem umgekehrten und ihn nicht deckenden linken, und dem inactiven gelangen kann.

XXII.
Ueber die rechte und linke Kamphersäure.

Von
Jules Chautard.

(*Compt. rend. XXXVII*, 166.)

Schon vor einiger Zeit erhielten wir, Dessaignes und ch, einen Kampher aus der Matricaria, welcher die Polarisations-bene nach links drehte, während der Kampher der Laurineen ach rechts dreht.

Als ich diesen Kampher mit Salpetersäure behandelte und it Befolgung der für die Umwandlung des gewöhnlichen rechten amphers in Kamphersäure gegebenen Vorsichtsmassregeln, er-ielt ich eine neue Säure, welche die Polarisationsebene nach nks drehte, genau in dem Grade, als die gewöhnliche Kampher-äure nach rechts und welche für die letztere das ist, was die nke Weinsäure für die rechte.

Wenn man die verschiedenen physikalischen und chemi-chen Eigenschaften dieser beiden Säuren vergleicht, z. B. ihre öslichkeit, Krystallform, Spaltbarkeit, Rotationsvermögen etc., r findet man die vollkommenste Identität in allen diesen Eigen-haften. Ja sogar, wenn man gleiche Gewichtstheile rechter amphersäure und linker zusammenbringt, so verbinden sie ich unmittelbar, liefern eine neue, von den beiden Gliedern voll-ommen verschiedene Säure, die auf polarisirtes Licht vollständig nwirksam ist. Man kann sie daher *Kampher-Traubensäure* ennen.

Der angewendete linke Kampher der Matricaria besitzt die-selbe Löslichkeit, denselben Schmelzpunkt und Verflüchtigungs-punkt, ein gleich starkes Rotationsvermögen wie der gewöhn-liche Kampher der Laurineen.

Wir besitzen somit jetzt zwei organische Substanzen, welche zwei neue Beispiele dieser so sonderbaren Produkte darbieten, deren Existenz Pasteur nachgewiesen hat durch Entdeckung

der linken Weinsäure, gepaart mit der rechten, und mit d
eine dritte molekuläre Gruppe bildend, welche inactiv wird d
ihre gegenseitige Verbindung.

XXIII.
Ueber die Zerlegung der Cyansäureäth

Von
Ad. Wurtz.

(*Compt. rend. XXXVII*, 180.)

In früheren Mittheilungen zeigte ich die Art, in welcher
die Cyansäureäther unter dem Einflusse der Alkalien und
Ammoniaks zersetzen. Man weiss, dass sich unter diesen
ständen Ammoniake und zusammengesetzte Harnstoffe bi
Diese merkwürdigen Reactionen der Cyansäureäther sind
die einzigen, welche hinsichtlich der allgemeinen Theorieen
Chemie von Interesse sind. Im Verlaufe meiner Untersuchu
über diesen Gegenstand habe ich andere Reactionen entdec

Die schönen Untersuchungen von Williamson und
hardt haben eine gewisse Zahl von Verbindungen kenner
lehrt, welche man dem Typus *Wasser* anschliessen kann.
Entdeckungen wurden für die Wissenschaft fruchtbar; die
geknüpften theoretischen Betrachtungen Gerhardt's haben
sichtlich der Constitution einer Menge organischer und un
nischer Verbindungen grosse Wichtigkeit erlangt. Diese
retischen Betrachtungen scheinen mir eine indirecte Bestät
zu empfangen durch die Art, in welcher sich die Cyansäure
zerlegen, theils unter dem Einflusse des Wassers, theils
dem Einflusse von Verbindungen, welche man dem Typus W
anschliessen kann.

Die Verbindung, von welcher ich in meiner Untersuc
ausging, ist der Cyansäureäther $C_6H_5NO_2$, dessen sehr besti
Zerlegung in gewissem Sinne zum Typus analoger Zersetzu
dienen kann, welche die andern Cyansäureäther erleiden.

Bringt man den Cyansäureäther mit Wasser zusammen, so entwickelt sich Kohlensäure und bildet sich Diäthylharnstoff. Andrerseits reagirt dieser Aether mit wenigen Ausnahmen auf alle Verbindungen, welche Wasser zum Typus haben, und die Produkte der Reaction sind bis zu einem gewissen Punkte den durch Wasser erzeugten ähnlich. Es entwickelt sich oft Kohlensäure und bildet sich immer ein Produkt, welches man den *Amiden* beizählen kann. Der Diäthylharnstoff ist allerdings kein Amid, wenigstens betrachte ich ihn nicht als solchen, aber er nähert sich den Amiden in sehr deutlicher Weise, denn er ist isomer mit dem Diäthylcarbamid und nichts verhindert anzunehmen, dass er sich im Entstehungsmomente durch ähnliche molekulare Umsetzung dieses Amids bildet, wie der Harnstoff durch molekulare Umsetzung des Carbamids entsteht. Die folgenden Formeln werden die Beziehungen verdeutlichen, welche zwischen diesen Produkten existiren:

$$\underbrace{C_2O_2,N_2H_4}_{\text{Carbamid.}} = \underbrace{N_2 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ C_2O_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Harnstoff.}}$$

$$\underbrace{C_2O_2,N_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Diäthylcarbamid.}} = \underbrace{N_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ (C_4H_5)_2 \\ C_2O_2 \end{matrix} \right.}_{\text{Diäthylharnstoff.}}$$

Wenn daher durch die Einwirkung des Wassers auf Cyansäureäther Harnstoff entsteht, während durch die Derivate des Wassers Amide erzeugt werden, so ist durch die vorstehenden Betrachtungen der innige Zusammenhang bestätigt, welcher zwischen diesen Produkten existirt und demzufolge die Aehnlichkeit, welche man zwischen den Reactionen selbst beobachtet und die ich wollte hervortreten lassen.

Wenn man Cyansäureäther mit einfach gewässerter Essigsäure mengt $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, so entwickelt sich Kohlensäure und es bildet sich *Aethylacetamid*. Diese Reaction wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Cyansäureäther.}} = C_2H_4 + \underbrace{N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right.}_{\text{Aethylacetamid.}}$$

Ich habe schon vor zwei Jahren das Aethylacetamid erhalten, welches sich durch Einwirkung von Aethylamin auf Essigsäure bildet.

Der Cyansäureäther reagirt auf wasserfreie Essigsäure. Wenn man ungefähr gleiche Volumina dieser Flüssigkeiten in einer Glasröhre einschmilzt, so erfolgt die Reaction, wenn man die Röhre in ein ungefähr auf 180° erhitztes Oelbad taucht. Es bildet sich Kohlensäure und das Aethyldiacetamid:

$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2,\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right.$$

wie die folgende Gleichung zeigt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Wasserfr. Essigsäure.}} + \underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Cyansäureäther.}} = \underbrace{N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right.}_{\text{Aethyldiacetamid.}} + C_2O_4$$

Das Aethylacetamid und Aethyldiacetamid sind den Amiden vollständig analog, welche Gerhardt*) durch ein von dem meinigen ganz verschiedenes Verfahren erhalten hat. Es ist unnütz hinzuzufügen, dass sowohl das von mir so eben beschriebene Verfahren, als auch das von Gerhardt zur Darstellung einer grossen Zahl von Amiden dienen kann.

Der Alkohol kann dem Typus Wasser**) angeschlossen werden. Der Cyansäureäther zersetzt ihn wie die vorstehenden Verbindungen, nur entwickelt sich keine Kohlensäure bei dieser Reaction; aber die Elemente der beiden Substanzen verbinden sich und gruppiren sich in der Art, dass ein neues Amid ent-

*) Dies. Journ.

**) Die Beziehungen zwischen Wasser und den Substanzen, welche dem Typus Wasser angehören, lassen sich bestimmter und einfacher ausdrücken mit Hülfe der Gerhardt'schen Aequivalente, als mit Anwendung der gewöhnlichen Bezeichnung.

steht, das *Aethylurethan*. Diese Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Cyansäure-äther.}} = \underbrace{C_{10}H_{11}NO_4}_{\text{Aethyl-urethan.}}$$

Das Aethylurethan kann als äthylcarbaminsaurer Aether betrachtet werden und nähert sich demnach den Amiden, wie die Carbaminsäure selbst.

Der gewöhnliche Aether $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ reagirt nicht oder nur sehr wenig auf Cyansäureäther. Ich habe beide so flüchtigen Flüssigkeiten in sehr starke Glasröhren eingeschlossen, und, indem ich diese Röhren in Oelbäder versenkte, setzte ich das Gemenge sehr hohen Temperaturen und bedeutendem Druck aus. Wurden sie nach dem Erkalten geöffnet, so beobachtete ich niemals eine Gasentwicklung, und als ich den Inhalt destillirte, fand ich Aether und Cyansäureäther nicht verändert; nur zu Ende der Destillation ging eine sehr kleine Menge einer bei ungefähr 200° flüchtigen Flüssigkeit über, welche ich nicht analysiren konnte; diese Flüssigkeit könnte das *Diäthylurethan* sein. Jedoch liessen es die damit angestellten Versuche zweifelhaft.

Man kann sich indess die Schwierigkeit bis zu einem gewissen Punkte erklären, mit welcher der gewöhnliche Aether auf den Cyansäureäther einwirkt, und welche die Uebereinstimmung unter den vorstehenden Versuchen zu stören scheint. Wenn der gewöhnliche Aether Wasser ist, H_2O_2, in welchem sich der Wasserstoff durch zwei Atome Aethyl ersetzt findet, so begreift man leicht, dass die Einführung dieser zwei voluminösen Moleküle in den Typus Wasser die Verbindung gewissermassen weniger beweglich und demnach die Reaction auch weniger leicht machen muss.

Um meine Versuche über die mir gestellte Aufgabe zu vervollständigen, bleibt mir nur noch übrig, die Einwirkung des Cyansäureäthers auf zusammengesetzten Aether zu prüfen, z. B. auf Essigäther. Man begreift, dass sich in diesem Falle *Diäthylacetamid* bilden kann, nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 - C_6H_5NO_2 = C_2O_4 + N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right.$$

Essigäther. Diäthylacetamid.

Der Versuch hat mir bis jetzt noch kein Produkt dieser Art geliefert.

XXIV.

Ueber die Amide.

Von

Gerhardt und *Chiozza*.

(*Compt. rend.* XXXVIII. 86.)

In meiner Abhandlung über die wasserfreien Säuren (dies. Journ. LIV, 449 u. früher) habe ich dargethan, dass die Mehrzahl der gut untersuchten organischen Verbindungen von einer kleinen Anzahl der Mineralchemie angehöriger Typen abgeleitet werden kann, wie vom Wasser, der Chlorwasserstoffsäure, dem Ammoniak u. s. w. Vom Standpunkt der *Reihe* betrachtet haben die abgeleiteten Glieder jeder dieser Typen nicht identische Eigenschaften, aber ihre Eigenschaften sind in Progression, so dass sie um so abweichender werden, je grösser der Abstand zwischen den Stellen ist, welche die der Vergleichung unterworfenen Glieder in der Reihe einnehmen. Dieser Ansicht zufolge umfasst ein Typus gleichzeitig Säuren, Basen und neutrale Körper; die Säuren stehen am einen Ende der Reihe, die Basen am andern, die neutralen Körper bilden die Vermittelung zwischen den beiden Enden.

Wenn man der Kürze wegen die Endpunkte als *negativ* und *positiv* bezeichnet, so kann man sagen, dass es Gruppen oder organische Radikale giebt, wie Methyl, Aethyl, Phenyl, die, sobald sie an die Stelle von Wasserstoff in den vorhergehenden Typen treten, positive Derivate erzeugen, d. h. mehr oder weniger den Basen ähnliche Körper, während andere Gruppen oder Radikale wie Acetyl, Benzoyl, Cumyl durch eine ähnliche Substi-

stitution negative Derivate geben, d. h. mehr oder weniger den Säuren ähnliche Körper. Dieser Punkt scheint mir vollkommen erwiesen durch die Derivate des Typus Wasser oder Oxyd, welcher die Alkohole, die Aether, die wasserhaltigen Säuren und die wasserfreien Säuren umfasst, er ist nicht weniger einleuchtend in Bezug auf die Derivate des Typus Chlorwasserstoff, welche diesen verschiedenen organischen Oxyden entsprechen.

Was die Derivate des Typus Ammoniak anlangt, so haben die Chemiker bis jetzt nur entschieden alkalische Körper zu dem Ammoniak in Beziehung gebracht. In dieser Hinsicht haben Hofmann's schöne Untersuchungen die Wissenschaft mit vielen Verbindungen bereichert, aber diese gehören nur der einen Seite der Reihe an, dem positiven Ende, auf welchem schon Alkohol und Aether stehen, oder im Allgemeinen die den Basen ähnlichen organischen Oxyde, welche dieselben Radikale wie diese alkalischen Ammoniake enthalten.

Wenn aber, wie ich annehme, die Eigenschaften der Derivate eines Typus nicht constant sind, sondern vielmehr eine Reihe bilden (*sont sériées*), so muss es auch Ammoniake geben, welche auf der negativen Seite stehen, da wo die Säuren ihren Platz haben, mit andern Worten, diejenigen Gruppen oder Radikale, welche, indem sie an die Stelle von 1 oder 2 Atomen Wasser des Wasserstoffs treten, wasserhaltige und wasserfreie Säuren bilden, müssen auch 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff des Ammoniaks vertreten können, um auf diese Weise neutrale oder mehr oder weniger saure Ammoniake zu bilden. Die bis jetzt bekannten Amide der einbasischen Säuren realisiren nach meiner Ansicht die Substitution des ersten Wasserstoffatoms des Ammoniaks durch eine säuernde Gruppe (Benzoyl, Acetyl, Cumyl). Man weiss, dass diese Amide schwache Säuren sind, fähig 1 Atom Wasserstoff gegen Quecksilber, Silber u. s. w. auszutauschen. Es blieb nur noch übrig, um den Beweis zu vervollständigen, dieselben Substitutionen mit den zwei andern Wasserstoffatomen zu bewirken. Dies haben wir, Chiozza und ich, durch die folgenden Versuche gethan.

Zunächst beschäftigte uns die Darstellung der Amide, welche nach den bisherigen Verfahrungsweisen oft schwierig und zeitraubend ist. Wir ersetzten dieselben durch ein einfaches und schnell ausführbares Verfahren. Es besteht darin, dass man

käufliches festes kohlensaures Ammoniak direkt mit den Chlorüren behandelt, welche den Säuren entsprechen, deren Amide dargestellt werden sollen. Die auf diese Weise sich erzeugenden Amide, welche wir *primäre Amide* nennen werden, stellen ein Molekül Ammoniak dar, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch negative Radikale, Benzoyl, Amyl, Acetyl, Salicyl, Sulphophenyl u. s. w. ersetzt ist:

$$N\left\{\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \qquad N\left\{\begin{matrix} C_7H_5O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \qquad N\left\{\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$$

Benzoylamid. Salicylamid. Acetylamid.

$$N\left\{\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \qquad N\left\{\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$$

Sulfophenylamid. Cumylamid.

Um mit diesen Körpern die secundären Amide zu erzeugen, d. h. die Amide, in welchen 2 At. Wasserstoff durch negative Radikale ersetzt sind, erhitzen wir die primären Amide mit einer entsprechenden Menge Chlorbenzoyl, Chlorcumyl u. s. w. Es bilden sich dabei reichliche Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure und als Rückstand bleibt das gesuchte secundäre Amid. Diese Operationen müssen bei bestimmten Temperaturen vorgenommen werden. Erhitzt man zu stark, so erleiden gewisse Amide leicht eine secundäre Veränderung, wobei sich Nitrile (Cyanwasserstoffäther) erzeugen.

Was die *tertiären Ammoniake* anlangt, die ein Molekül Ammoniak repräsentiren, worin 3 At. Wasserstoff durch negative Gruppen ersetzt sind, so ist ihre Bereitung im Allgemeinen leichter, als die der secundären; denn da diese entschiednere saure Charaktere haben, als die primären Amide, so geben sie leichter Metallsalze, welche schon in der Kälte von den Chlorüren des Benzoyls, Cumyls u. s. w. angegriffen werden.

Wir stellen also unsere neuen Amide durch doppelte Zersetzung dar, d. h. durch die nämliche Reaction, welche die Aether, die Alkalien und die wasserfreien Säuren erzeugt.

Unter den neuen Verbindungen, welche wir so erhalten haben, führen wir an:

Das Benzoylsalicylamid $N\left\{\begin{matrix} C_7H_5O_2 \\ C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right.$

eine in sehr dünnen Nadeln krystallisirende Substanz, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, sehr löslich in den Alkalien. Die alkoholische Lösung röthet Lakmus. Es giebt leicht Salze mit Silber, Blei, Kupfer u. s. w.

Das Cumylsalicylamid

$$N \begin{cases} C_7H_5O_2 \\ C_{10}H_{11}O \\ H \end{cases}$$

ist dem vorstehenden ähnlich.

Das Benzoylsulfophenylamid

$$N \begin{cases} C_6H_5SO_2 \\ C_7H_5O \\ H \end{cases}$$

krystallisirt in schönen flachen Nadeln, ist sehr sauer, wenig löslich in Wasser, sehr löslich in Alkalien und giebt leicht mit den Basen Salze. Das Silbersalz

$$N \begin{cases} C_6H_5SO_2 \\ C_7H_5O \\ Ag \end{cases}$$

erhält man in schönen farblosen Nadeln, die in siedendem Wasser löslich sind.

Das Dibenzoylsulfophenylamid

$$N \begin{cases} C_6H_5SO_2 \\ C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{cases}$$

krystallisirt aus Aether in prächtigen, durch Oktaëderflächen abgestumpften Prismen von Diamantglanz. Diese Verbindung verhält sich zum Benzoylsulfophenylamid wie die wasserfreie Benzoësäure zur wasserhaltigen.

Das Cumylbenzoylsulfophenylamid

$$N \begin{cases} C_6H_5SO_2 \\ C_7H_5O \\ C_{10}H_{11}O \end{cases}$$

krystallisirt in verworrenen Prismen.

Das Dibenzoylphenylamid (Dibenzanilid)

$$N \begin{cases} C_6H_5 \\ C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{cases}$$

bildet schöne glänzende Nadeln, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind.

Wir sind mit dem Studium dieser und mehrerer ähnlicher Körper beschäftigt, die in grosser Anzahl hervorgebracht werden können. Wahrscheinlich besitzen mehrere stickstoffhaltige Pflanzensäuren eine der der beschriebenen Körper ähnliche Constitution.

In einer folgenden Abhandlung werden wir von den Diamiden, den Amidsäuren und Hydramiden handeln.

XXV.

Ueber die Regeneration der Hippursäure.

Von

Dessaignes.

(*Compt. rend.* XXXVII, 251.)

Unter den Versuchen, welche ich vor einigen Jahren anstellte, um die Hippursäure zu regeneriren, ist einer, welchen mir die sinnreichen Versuche von Gerhardt und Chiozza über die zusammengesetzten Amide ins Gedächtniss zurückrufen. Ich hatte Benzoylchlorür auf Zinkoxyd-Glykokoll ($C_4H_{10}N_2O_4, ZnO$) auf zweierlei Art einwirken lassen, 1) durch Erhitzen des Gemenges auf 120° in einer geschlossenen Röhre, 2) durch langsame Einwirkung in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel. In beiden Fällen erzeugte sich Hippursäure und obgleich ich wegen besonderer Umstände bei diesen sehr im Kleinen angestellten Versuchen nur wenig davon erhielt, vermochte ich doch, sie zu isoliren, zu reinigen und zu erkennen. Die Form der Krystalle, der charakteristische Geruch beim Verbrennen auf dem Platinblech, die reichliche Bildung von Ammoniak beim Erhitzen mit Kalk unterschieden sie von der Benzoësäure. Auch das Silbersalz stimmte mit der Hippursäure überein. Es gab 38 p. C. Silber statt 37,75, als der berechneten Menge, während das benzoësaure Salz nur 47,16 Silber enthält. Es bleibt demnach kein Zweifel an die Regeneration der Hippursäure und die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_{10}N_2O_4, ZnO \\ C_{14}H_{10}O_2, Cl_2 \end{matrix}\right\} = C_{18}H_{18}N_2O_6 + Cl_2Zn + H_2O.$$

Ich hatte zuerst das Benzoylchlorür mit freiem Glykokoll versucht, aber vergebens. Die Wirkung ist je nach den Umständen zu heftig, oder sie bleibt ganz aus.

Man kann die Hippursäure als secundäre Säure betrachten, welche z. B. die Constitution des Benzoylsalicylamids von Gerhardt und Chiozza darstellt.

Dies zeigt die Vergleichung der beiden folgenden Formeln:

Benzoylsalicylamid.	Hippursäure.
$N_2\begin{cases}C_{14}H_{10}O_4\\C_{14}H_{10}O_2\\H_2\end{cases}$	$N_2\begin{cases}C_4\,H_6\,O_4\\C_{14}H_{10}O_2\\H_2\end{cases}$

XXVI.
Ueber die Theorie der Amide.

Von

Ad. Wurtz.

(*Compt. rend.* XXXVII, 246.)

Die Theorie der Typen von Dumas ist in der neuern Zeit wesentlich entwickelt worden. Hatten schon meine und Hofmann's Untersuchungen bewiesen, dass viele Alkaloïde als Derivate des *Ammoniaks* betrachtet werden können, so zeigte später Gerhardt, dass die Säuren Derivate des Typus *Wasser* sind. Ich beabsichtige jetzt nachzuweisen, dass die so zahlreichen Verbindungen, welche man unter dem Namen der *Amide* begreift, und die seit langer Zeit den Säuren angeschlossen wurden, eben so wie diese vom *Wasser* deriviren. Die Ansichten, welche ich im Folgenden entwickeln will, unterscheiden sich demnach von denen, welche Gerhardt und Chiozza (s. dieses Journ. LX, 144.) über denselben Gegenstand ausgesprochen haben.

Nimmt man die allgemein gebräuchlichen Aequivalente an, so muss man die einbasischen Säuren als Derivate von 2 Molekülen Wasser betrachten; der Sauerstoff dieser 2 At. Wasser nimmt, um so zu sagen, in dem Molekül der Säure selbst eine

getrennte Stelle ein, und darf nicht mit dem Sauerstoff vereinigt werden, welchen die eins der Wasserstoffatome substituirende Gruppe enthält. Man drückt diese Beziehungen vollkommen aus, indem man die Formel der Essigsäure z. B. in folgender Weise schreibt:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

So ist es sehr leicht, die Bildung und die Constitution der durch die einbasischen Säuren gebildeten Amide zu erklären. Zwei Moleküle Wasserstoff des Ammoniaks nehmen die ausser der binären Gruppe stehenden 2 Moleküle Sauerstoff auf und das Uebrige NH tritt an die Stelle dieses Sauerstoffs.

Von diesem Gesichtspunkte aus ist daher ein Amid nichts anders, als eine Säure, in welcher 2 Atome Sauerstoff des primitiven Typus *Wasser* ersetzt sind durch den Rest NH eines Atoms Ammoniak, welches 2 Aeq. Wasserstoff verloren hat. Diese Substitution verändert in keiner Weise die allgemeine Form und den Typus der Verbindung, welche vollkommen unberührt bleibt.

Die folgenden Formeln werden die ganze Einfachheit dieser Beziehungen zeigen:

$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}NH$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N(C_4H_5)$
Essigsäure.	Acetamid.	Aethylacetamid*).
$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}NH_8$ **)	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}N(C_4H_5)$
Wasserfr. Essigsäure.	Diacetamid	Aethyldiacetamid.

Es ist klar, dass die Substitution des Wasserstoffs in dem Reste NH durch eine Gruppe möglich ist. Durch eine solche Substitution werden Aethylacetamid und Aethyldiacetamid gebildet.

---

*) Der Körper, welcher sich bei der Einwirkung von Aethylamin auf Essigäther bildet, ist identisch mit dem, welcher durch Cyansäureäther und Essigsäure entsteht. Ich habe die Zusammensetzung durch die Analyse nicht bestätigt; da das kaustische Kali aber ihn in Essigsäure und Aethylamin zerlegt, so glaube ich ihn für Aethylacetamid betrachten zu können.

**) Es wird sich diese Verbindung leicht darstellen lassen, indem man Dämpfe von wässriger Cyansäure in wasserfreie Essigsäure leitet.

Prüfen wir jetzt die Constitution der durch die mehrbasischen Säuren gebildeten Amide. Die zweibasischen Säuren deriviren nach Gerhardt von 2 Molekülen Wasser. Nach der allgemein üblichen Bezeichnung muss man sie *von zwei binären Gruppen* von Wassermolekülen deriviren lassen. Man kann annehmen, dass in jeder dieser Gruppen 1 At. Wasserstoff sich durch eine säurebildende Gruppe ersetzt findet, in der Art, dass eine zweibasische Säure angesehen werden kann als durch Vereinigung der beiden einbasischen gepaarten Gruppen entstanden. Demnach würde die Constitution der Oxalsäure durch die folgende Formel auszudrücken sein:

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$
$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Die Amide der Oxalsäure bilden sich durch Vermittlung von 1 oder 2 Molekülen Ammoniak, und durch Elimination von 4 oder 2 Mol. Wasser. Mit Benutzung der aufgestellten Principien kann man die Constitution dieser Amide in folgender Weise ansehen:

$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2,$ $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2,$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}NH,$ $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}NH,$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}NH,$ $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2,$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}NH,$ $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2,$
Oxalsäure.	Dioxamid.	Oxaminsäure.	Oxamethan.

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}N(C_4H_5),$$
$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}N(C_4H_5),$$

Diäthyloxamid.

Die Bernsteinsäure, eine andere zweibasische Säure, kann man betrachten als bestehend aus zwei einbasischen Gruppen ($C_4H_2O_2$).

Wirken nun 2 Aeq. Ammoniak auf diese Säure ein, so erhält man nach Elimination von 4 Mol. Wasser die Verbindung, welche *Disuccinamid* genannt werden muss. Wenn man dagegen die Bildung von 4 Aeq. Wasser veranlasst, indem man ein einziges Aequivalent Ammoniak auf die Bernsteinsäure einwirken lässt, so reicht der Wasserstoff des Ammoniaks zur Bildung dieses Wassers nicht mehr aus. Das Molekül Ammoniak verliert

unter diesen Umständen nur 2 Aeq. Wasserstoff, zu denen sich die 2 Aeq. basischen Wasserstoffs der beiden Bernsteinsäuregruppen gesellen. Man erhält unter diesen Umständen das *Succinimid* von Laurent und Gerhardt, von F. d'Arcet unpassend *Bisuccinamid* genannt.

Die folgenden Formeln drücken die Constitution dieser Amide aus:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H\end{matrix}\right\}NH \quad \left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\C_4H_2O_2\end{matrix}\right\}NH$$
$$\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H\end{matrix}\right\}NH$$

Bernsteinsäure. Disuccinamid. Succinimid.

Als letztes Beispiel will ich noch anführen, wie ich die Constitution der Amide der Kohlensäure selbst ansehe, einer zweibasischen Säure, welche man deriviren lässt von 2 Gruppen von Wasser-Molekülen:

$$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}NH \quad \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}NH \quad \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}NH \quad \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N(C_4H_5)$$
$$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}NH \quad \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}CO\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}CO\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$$

Kohlensäure. Hypothet. Hydrat. Carbamid. Carbaminsäure. Urethan. Aethylurethan.

Von den dreibasischen Säuren hat man nur eine kleine Zahl Amide erhalten. Es scheint mir deshalb unnütz, alle möglichen Fälle aufzuführen, um die Bildung dieser Amidverbindungen zu erklären. Jedoch um zu zeigen, wie leicht es ist, sie in das Bereich meiner Ansichten aufzunehmen, will ich anführen, wie ich die Constitution der von Pebal erhaltenen Anilide der Citronensäure betrachte. Wenn man den Wasserstoff des Restes NH, welcher in den vorstehenden Formeln sich findet, als ersetzt annimmt durch Phenyl $C_{12}H_5$, so erklären sich alle folgenden Formeln:

$$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_3\\H\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}C_4H_2O_3\\H\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}C_4H_2O_3\\H\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right. \quad \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_3\\H\end{matrix}\right\}N(C_{12}H_5)\\\left.\begin{matrix}C_4H_2O_3\\H\end{matrix}\right\}N(C_{12}H_5)\\\left.\begin{matrix}C_4H_2O_3\\H\end{matrix}\right\}N(C_{12}H_5)\end{matrix}\right. \quad \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\C_4H_2O_2\end{matrix}\right\}N(C_{12}H_5)\\\left.\begin{matrix}C_4H\,O_2\\H\end{matrix}\right\}N(C_{12}H_5)\end{matrix}\right.$$

Citronensäure. Citranilid. Citrobianil.

$$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_3\\H\end{matrix}\right\}N(C_{12}H_5)\\\left.\begin{matrix}C_4H_2O_3\\H\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}C_4H_2O_3\\H\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right.\qquad\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_3\\C_4H_2O_3\end{matrix}\right\}N(C_{12}H_5)\\\left.\begin{matrix}C_4HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right.$$

Zweibasische Citromonanilsäure, gebildet durch Elimination von 2 Mol. Wasser.

Einbasische Citromonanilsäure, gebildet durch Elimination von 4 Mol. Wasser.

Die vorstehenden Entwicklungen beziehen sich besonders auf die gewöhnlichste Art der Bildung der Amide, d. h. auf die Einwirkung des Ammoniaks selbst, oder wenn man will, der Wärme auf ein Ammoniaksalz. Ich werde jetzt zeigen, dass die ausgesprochenen Ansichten mit den andern Arten der Bildung der Amide vollkommen übereinstimmen.

1. Wenn Ammoniak auf einen zusammengesetzten Aether, z. B. Essigäther einwirkt, so geschieht folgendes: das Ammoniak nimmt die 2 Moleküle Sauerstoff auf, welche sich ausser den Gruppen finden; es bilden sich 2 Molekül Wasser, welche durch doppelte Zersetzung auf die beiden Gruppen des Aethers einwirken, so dass ein Amid und Alkohol entsteht. Die Reaction zerfällt demnach in 2 Phasen, wie die folgenden Formeln zeigen:

$$\underset{\text{Essigäther.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2} + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NH + 2HO$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NH + 2HO =$$

$$\underset{\text{Acetamid.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}NH} + \underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}$$

2. Wenn das Ammoniak auf das Chlorür eines sauerstoffhaltigen Radikals reagirt, so trennen sich vom Ammoniak 2 Molekül Wasserstoff: das eine derselben bildet mit Chlor Chlorwasserstoffsäure, welche eliminirt wird. Das andre substituirt sich dem Chlor und der Rest NH verbindet sich mit der durch Substitution veränderten binären Gruppe.

$$\underset{\text{Benzoylchlorür.}}{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\}} + NH_3 = ClH + \underset{\text{Benzamid.}}{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}NH.}$$

3. Wenn der Cyansäureäther $\left.\begin{matrix}C_2N\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ auf eine wasserhaltige oder wasserfreie Säure reagirt, z. B. auf wasserfreie

Essigsäure, so verbindet sich der Kohlenstoff des Cyans mit dem Sauerstoff des Aethers und dem der Säure; es entwickelt sich Kohlensäure und der Rest N (C_4H_5) des Aethers verbindet sich mit den beiden Gruppen der wasserfreien Essigsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2 = C_2O_4 + \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} N(C_4H_5)$$

Cyansäureäther. Wasserfr. Essigsäure. Aethyldiacetamid.

Nimmt man die soeben dargelegten Ansichten über die Constitution der Amide an, so erklären sich hinreichend die sauren Eigenschaften gewisser Amidsäuren. Es ist klar, dass die Oxaminsäure eine Säure sein muss, und eine einbasische Säure, weil sie als integrirenden Bestandtheil die eine der einbasischen Gruppen der Oxalsäure enthält. Man sieht übrigens wohl ein, dass selbst die Amide, welche man bis jetzt für neutral hielt, und welche keinen Sauerstoff ausser den gepaarten Gruppen enthalten, unter gewissen Umständen den basischen Wasserstoff der primitiven Gruppen der Säure oder selbst des Restes NH, nicht nur gegen eine organische Gruppe, sondern sogar gegen ein Metall vertauschen können.

XXVII.

Ueber einen wesentlichen Unterschied zwischen gewöhnlichem und amorphem Phosphor.

Von

C. F. Schoenbein.

Der Phosphor ist durch den ganzen Complex seiner Eigenschaften ein so merkwürdiger Körper, dass er mit vollem Recht immer noch die Aufmerksamkeit der Chemiker in einem hohen Grade fesselt, trotz des Umstandes, dass derselbe nun schon nahezu zweihundert Jahre bekannt und während dieses langen Zeitraumes Gegenstand der vielartigsten Untersuchungen gewesen ist. Und immer wird zuweilen wieder eine neue Eigenschaft an ihm entdeckt von gänzlich unerwarteter und ausserordentlicher

Art, so dass man wohl vermuthen darf: wir seien noch weit davon entfernt den Phosphor völlig zu kennen.

Als eine der merkwürdigsten Eigenthümlichkeiten des räthselhaften Stoffes muss uns dessen Fähigkeit erscheinen in zwei so wesentlich von einander verschiedene Zustände treten zu können, und Schrötter hat durch die Ermittelung dieser Thatsache die Wissenschaft mit einer Entdeckung bereichert, die zu den wichtigsten gehört, welche in neuester Zeit auf dem Gebiete der chemischen Naturforschung gemacht worden; denn dieselbe hat offenbar den unmittelbarsten Bezug auf Fragen, welche die ersten Grundlagen und obersten Grundsätze der Chemie betreffen und deren richtige Beantwortung kaum fehlen kann, die Theorie wesentlich zu erweitern. Bisher bemüheten sich die Chemiker durch chemische Verbindung oder Trennung die Stoffe zu verändern; Schrötter hat uns in auffallendster Weise gezeigt, wie aus einem Körper ein Anderer werden kann, ohne dass demselben etwas Gewichtiges gegeben oder genommen zu werden braucht und diese Art von Veränderungsfähigkeit gehört, wie wir jetzt wohl wissen, nicht nur dem Phosphor, sondern auch noch andern Materien, wie z. B. dem Sauerstoff an, welche Thatsache der Vermuthung Raum giebt, dass allen Stoffen eine solche Wandelbarkeit zukomme. Hoffentlich ist die Zeit nicht mehr fern, wo das lebhafteste Interesse der Chemiker diesem Forschungsgebiete zugewendet sein wird, dessen sorgfältige Bearbeitung die reichlichste Ausbeute an wichtigen Ergebnissen verspricht, weil auf demselben Erscheinungen auftreten, die fundamentaler Art und eben deshalb auch in wissenschaftlicher Hinsicht bedeutungsvoller sind, als die secundären Phänomene, welche durch chemische Verbindungen und Trennungen bedingt werden.

Die grossen Unterschiede, welche zwischen dem gewöhnlichen und amorphen Phosphor bestehen, sind zwar schon mit grosser Vollständigkeit von dem ausgezeichneten Wiener Chemiker in seiner schönen Arbeit über die Veränderungsfähigkeit besagten Stoffes angegeben worden; allein von einer nicht unwesentlichen Verschiedenheit ist meines Wissens bis jetzt noch keine Erwähnung geschehen, welche Lücke durch folgende Angaben ausgefüllt werden soll.

Bekanntlich vermag unter gegebenen physikalischen Bedingungen der gewöhnliche Phosphor das mit ihm in Berührung gesetzte Sauerstoffgas zu ozonisiren, während nach meinen Versuchen dem amorphen Phosphor dieses Vermögen gänzlich abgeht. Ob man letztern mit reinem Sauerstoff, oder mit Gemengen von Sauerstoff und Wasserstoff, Sauerstoff und Stickgas u. s. w. bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur zusammen bringe, nie kommt auch nur eine Spur von Ozon zum Vorschein. Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass beim Schütteln der Indigotinctur mit gewöhnlichem Phosphor und atmosphärischer Luft jene gefärbte Flüssigkeit gerade so wie durch Chlor entbläut werde, rascher bei erhöhter als bei gewöhnlicher Temperatur, und dass diese Farbenzerstörung dem unter den erwähnten Umständen gebildeten Ozon zugeschrieben werden müsse. Bei diesem Anlass wurde noch bemerkt, dass ein Gewichtstheil Phosphors hierbei so viel Ozon erzeugt, dass dadurch 660 Theile meiner Normalindigolösung sich zerstören lassen. Schüttelt man verhältnissmässig grosse Mengen amorphen Phosphors im pulverförmigen Zustand mit atmosphärischer Luft und nur durch einige Tropfen Indigolösung gebläutem Wasser bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur zusammen, so entfärbt sich die Flüssigkeit nicht, was beweist, dass selbst unter diesen der Erzeugung von Ozon so höchst günstigen Umständen dennoch keine Spur dieses Körpers zum Vorschein kommt.

Aus dieser Thatsache sowohl als aus dem Umstand, dass atmosphärische Luft, wie lange sie auch mit amorphem Phosphor gestanden, nie das Vermögen erlangt, Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, geht mit Bestimmtheit hervor, dass diese Phosphorart zur Ozonerzeugung völlig unfähig ist. Dieser zwischen gewöhnlichem und amorphem Phosphor bestehende Unterschied ist auch die nächste Ursache davon, dass der erstere die langsame Verbrennung in atmosphärischer Luft erleidet und im Dunkeln leuchtet, während dies mit dem amorphen Phosphor nicht der Fall ist.

Dass die erste Wirkung, welche der gewöhnliche Phosphor auf den Sauerstoff hervorbringt, in dem Ozonisiren oder Allotropisiren dieses Gases besteht und die langsame Oxydation und das hiervon abhängige Leuchten jenes Stoffes verursacht werde, erhellt aus der Thatsache, dass auch der gewöhnliche Phosphor

cht einmal spurenweise sich oxydirt oder leuchtet unter Um-
inden, welche Ozonerzeugung verhindern, und umgekehrt die
xydation und das Leuchten des Phosphors um so lebhafter aus-
llt, je günstiger die Umstände für die Ozonbildung sind.

In stagnirendem Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit
nd Temperatur erzeugt der gewöhnliche Phosphor keine Spur
on Ozon, eben so wenig bei gewöhnlicher Temperatur in stark
erdichteter atmosphärischer Luft, als auch in gewöhnlicher Luft,
elcher gewisse luftförmige Materien, z. B. ölbildendes Gas auch
ur in geringer Menge beigefügt sind; es leuchtet aber und
xydirt sich auch unter diesen Umständen der Phosphor nicht
n Allermindesten. Ich habe ein Stück reinsten - gewöhnlichen
hosphors in einer mit feuchtem aber anderweitig chemisch
einem Sauerstoffgas gefüllten Flasche drei Monate lang bei
ner Temperatur von 10 — 12° verweilen lassen, ohne dass
ährend dieser langen Zeit auch nur die kleinste Menge von
hosphorsäure sich erzeugt hätte; und kaum brauche ich zu
agen, dass dieser so beumständete Phosphor im Dunkeln durch-
us nicht leuchtete.

Ich habe in einer meiner frühern Arbeiten über das Ozon
ahrscheinlich zu machen gesucht, dass die Erzeugung des
zons nicht vom festen, sondern dampfförmigen Phosphor be-
erkstelliget werde und dabei auch noch die Schnelligkeit der
erdampfung von Einfluss sei. Diese Vermuthung wurde auf die
hatsache gestützt, dass alle physikalischen Umstände, welche
ie Verdampfung des Phosphors beschleunigen auch in gleichem
lasse die Bildung des Ozons begünstigen.

Unter sonst gleichen Umständen verdampft der Phosphor
ascher in verdünntem Sauerstoff, als im gewöhnlichen, im strö-
nenden Gase rascher, als im stagnirenden; auch habe ich ge-
unden, dass jener Körper am raschesten in reinem Wasserstoff-
as, etwas langsamer in Stickgas und noch langsamer in Sauer-
toffgas verdunstet, diese drei Luftarten von gleicher Elasticität
und Temperatur genommen. Dass in Sauerstoffgas von gewöhn-
icher Dichtigkeit die Verdampfung des Phosphors bei höherer
emperatur rascher als bei niederer erfolgt, versteht sich von
elbst. Dadurch also, dass wir gewöhnliches Sauerstoffgas er-
ärmen, oder verdünnen, oder mit einer gehörigen Menge Wasser-
toff- und Stickgases vermischen, oder dasselbe strömen lassen,

beschleunigen wir die Verdampfung des in solches Sauerstoffgas gebrachten Phosphors, hiermit leiten wir aber auch, wie die Erfahrung lehrt, die Ozonerzeugung und die hiervon abhängige langsame Verbrennung des Phosphors ein. Daher kommt es, dass bei 24° der Phosphor in gewöhnlichem Sauerstoffgas anfängt Ozon zu erzeugen und im Dunkeln zu leuchten, während dies bei einer niedern Temperatur nicht geschieht; dass er schon bei 15° merklich viel Ozon hervorbringt in reinem Sauerstoffgas, das aber mehrfach verdünnt worden; dass er bei gewöhnlicher Temperatur in einem Gemeng von mehrfach mit reinem Wasserstoff verdünnten Sauerstoffgas so reichlich Ozon erzeugt, dass derselbe dadurch schnell zur raschen Verbrennung angefacht wird und es eben desshalb gefährlich ist mit einem solchen Gasgemeng Ozonversuche im grössern Massstabe anzustellen; dass er schon bei gewöhnlicher Temperatur in atmosphärischer Luft Ozon erzeugt und leuchtet, und zwar lebhafter in der merklich stark verdünnten als der gewöhnlichen Luft, während er in stark verdichteter weder Ozon hervorbringt noch leuchtet; daher kommt es endlich auch, dass Phosphor in strömendem Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit und Temperatur die Bildung von Ozon verursacht und Phosphorsäure erzeugt, während dies, wie schon oben bemerkt, unter sonst gleichen Umständen nicht im stagnirenden Sauerstoffgas geschieht.

Wenn nun kaum daran zu zweifeln ist, dass die Ozonerzeugung eng mit der Verdampfung des Phosphors zusammenhängt und die langsame Oxydation und das Leuchten desselben durch das Ozon bewerkstelligt wird, so scheint es mir auch nicht mehr schwierig zu sein, den nächsten Grund für einen wesentlichen, zwischen gewöhnlichem und amorphem Phosphor bestehenden Unterschied anzugeben. Der amorphe Phosphor vermag kein Ozon zu erzeugen, weil er als solcher nicht verdampfbar ist, und er erleidet in der atmosphärischen Luft die langsame Verbrennung nicht, weil er den ihn umgebenden Sauerstoff nicht ozonisiren kann. Warum aber der amorphe Phosphor nicht wie der gewöhnliche verdampft, ist eine Frage, deren Beantwortung ich Anderen überlassen will.

XXVIII.
Ueber die Reduction des Arseniks und des Antimons aus den Verbindungen dieser Metalle mittelst des Cyankaliums.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akad.)

Das Cyankalium kann bekanntlich durchs Schmelzen mit den Verbindungen mehrerer Metalle letztere in vielen Fällen reduciren. Man kann diese reducirende Eigenschaft des Cyankaliums auf mannigfaltige Weise in der analytischen Chemie benutzen, muss dann aber die Fälle genau kennen, in welchen diese Reduction theilweise und gänzlich verhindert werden kann. Diese hat der Verfasser möglichst genau, zuerst nur bei den Verbindungen des Arseniks und des Antimons, anzugeben versucht.

Arsenikverbindungen.

Durchs Schmelzen mit Cyankalium wird das Arsenik aus seinen Verbindungen nach der Reduction verflüchtigt. Wegen dieser leichten Verflüchtigung des Metalls kann die Quantität desselben nicht gut mit Genauigkeit bestimmt werden; aber bei qualitativen Untersuchungen bedient man sich schon seit längerer Zeit des Cyankaliums, um die Gegenwart dieses Metalls mit Sicherheit auch in solchen Verbindungen zu finden, in denen es durch andere Mittel schwieriger zu reduciren ist.

Beide Arten des *Schwefelarseniks*, AsS_3 und AsS_5, geben in der kleinsten Menge in einer Glasröhre mit Cyankalium geschmolzen einen Spiegel von metallischem Arsenik. Es bildet sich dadurch Rhodankalium, aber die ganze Menge des Arseniks wird durch Cyankalium nicht aus dem Schwefelmetall reducirt, und verflüchtigt. Es erzeugt sich ein Schwefelsalz des Arseniks, in welchem das Schwefelarsenik der Zersetzung durch Cyankalium widersteht. Wird die geschmolzene Masse daher in Wasser gelöst, so wird aus der Lösung durch verdünnte Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelarsenik gefällt.

Mengt man daher Schwefelarsenik mit Schwefel, so wird aus dem Gemenge durchs Schmelzen mit Cyankalium kein Arsenik abgeschieden, und kein metallischer Spiegel erzeugt.

Aber auch die Gegenwart von leicht reducirbaren Metallen kann die Sublimation des Arseniks und die Abscheidung der ganzen Menge desselben oder auch nur eines Theils verhindern. Das Arsenik scheidet sich dann gemeinschaftlich mit dem reducirten Metalle ab, und bildet mit demselben ein Arseniet, aus welchem bei einem gewissen Ueberschuss des Arseniks nur ein Theil desselben sich im metallischen Zustande sublimiren kann.

Wird *arsenigsaures Kupferoxyd* (Scheele's Grün) mit Cyankalium geschmolzen, so erhält man nur einen geringen Spiegel von sublimirtem Arsenik. Wird hingegen das Kupfersalz mit mehr Kupferoxyd innig gemengt, und das Gemenge alsdann mit Cyankalium geschmolzen, so erhält man keine Spur von einem sublimirten Arsenikspiegel.

Mengt man arseniksaures Natron mit einem Ueberschuss von *Bleioxyd* und schmelzt das Ganze mit Cyankalium, so reducirt sich zwar die ganze Menge des Arseniks und zugleich das Blei, aber es zeigt sich kein sublimirtes Arsenik.

Durchs Schmelzen von *arseniksaurem Bleioxyd* mit Cyankalium erhält man viel sublimirtes reducirtes Arsenik. Mengt man aber das Salz vorher mit vielem Bleioxyd, so kann durchs Schmelzen mit Cyankalium kein Arsenikspiegel erhalten werden.

Wird fein zertheiltes *Schwefelblei* mit Schwefelarsenik (AsS_3) gemengt, mit Cyankalium geschmolzen, so erhält man einen, wiewohl schwachen Spiegel von Arsenik, selbst wenn Schwefelblei in einem bedeutenden Ueberschuss vorhanden ist. Wird aber vorher das Schwefelblei mit dem Schwefelarsenik zusammengeschmolzen, oder nur so stark erhitzt, dass beide zusammensintern, so zeigt sich beim Schmelzen mit Cyankalium kein sublimirtes Arsenik.

Eben so wird die Erzeugung von sublimirtem Arsenik verhindert, wenn arseniksaures Natron gemeinschaftlich mit Cyankalium, mit sehr vielem *Silberoxyd*, mit *Gold*, mit *Eisenoxyd* mit *Nickeloxyd* und mit *Kobaltoxyd* zusammengeschmolzen wird

Wird hingegen *Manganoxyd* oder *Manganoxyd-Oxydul* mit arseniksaurem Natron gemengt, der Schmelzung mit Cyankalium unterworfen, so erhält man einen starken Spiegel von sublimirtem Arsenik. Es vermag aber das Cyankalium durch Schmelzen das Manganoxyd nicht zu reduciren.

Aus demselben Grunde zeigt sich auch ein starker Spiegel von sublimirtem Arsenik, wenn arseniksaures Natron mit vielem *Zinkoxyd* gemengt, mit Cyankalium zusammengeschmolzen wird. Eine Legirung von Zink mit wenig Arsenik indessen giebt mit Cyankalium geschmolzen kein metallisches Arsenik.

Wismuthoxyd auch in sehr bedeutender Menge mit arseniksaurem Natron und Cyankalium geschmolzen, kann die Verflüchtigung des reducirten Arseniks nicht verhindern, obgleich das Wismuthoxyd gänzlich dabei reducirt wird. Aber die Verwandtschaft des Wismuths zum Arsenik ist eine so schwache, dass durch blosse Erhitzung das Arsenik aus einer Legirung von Arsenik und Wismuth ausgetrieben werden kann.

Von keinem Metall aber lässt sich das Arsenik so vollständig durch blosse Erhitzung trennen, wie vom *Antimon*. Deshalb kann man in allen Antimon-Verbindungen auf keine andere Weise so sicher einen sehr geringen Gehalt von Arsenik auffinden, wie auf die, dass man sie mit Cyankalium schmilzt. Die kleinste Menge von Arsenik wird nach der Reduction verflüchtigt, und es bleibt nichts davon bei dem zu gleicher Zeit reducirten Antimon.

Auch in dem *Schwefelantimon* lässt sich durch Cyankalium ein sehr kleiner Gehalt von Schwefelarsenik mit Leichtigkeit entdecken. Der Verf. weist aber ausführlich nach, weshalb auf diese Weise in dem im Handel vorkommenden *Antimonium crudum*, das fast immer kleine Mengen von Schwefelarsenik enthält, der Arsenikgehalt nicht aufzufinden ist.

In den Verbindungen der Arseniksäure mit den *Alkalien*, den *alkalischen Erden*, der *Magnesia* und der *Thonerde* lässt sich durch Cyankalium das Arsenik leicht reduciren und kann als metallischer Spiegel erhalten werden.

Antimonverbindungen.

In den *antimonsauren Alkalien* wird durchs Schmelzen mit Cyankalium das Antimon vollständig reducirt, und nach Auflösung der geschmolzenen Masse in Wasser fast ganz als eine grosse Kugel erhalten; nur eine sehr geringe Menge des Metalls wird pulverförmig abgeschieden. Man kann indessen bei quantitativen Analysen die Reduction des Antimons vermittelst des Cyankaliums zur Bestimmung dieses Metalls nicht anwenden, weil eine kleine Menge desselben sich während des Schmelzens verflüchtigt. Es geschieht dies wahrscheinlich durch die Feuchtigkeit des Cyankaliums als Antimonwasserstoff.

Auch aus *Schwefelantimon*, und zwar aus allen Modificationen desselben, wird durch Schmelzen mit Cyankalium das Antimon reducirt, aber nicht vollständig. Es bildet sich Rhodankalium. Wird aber die geschmolzene Salzmasse in Wasser gelöst, und die filtrirte Lösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so scheidet sich unter Entwicklung von Cyanwasserstoff- und von Schwefelwasserstoffgas rothes Schwefelantimon ab. Es bildet sich beim Schmelzen neben Rhodankalium ein Schwefelsalz des Antimons, aus welchem durch Cyankalium das Antimon nicht reducirt abgeschieden werden kann.

Aus einem Schwefelsalze des Antimons, z. B. aus der bekannten Verbindung von Antimonsulphid und Schwefelnatrium ($3NaS + SbS_5$) wird daher durch Cyankalium gar kein Antimon metallisch abgeschieden. Eben so wenig geschieht dies auch, wenn man kohlensaures und antimonsaures Alkali, Schwefel und Cyankalium zusammenschmelzt.

XXIX.
Versuche zur Gewinnung des Tellurs im Grossen aus den Siebenbürger Golderzen.

Von

Alex. Löwe.

(Sitzungsber. d. Wiener Akad. X, 727.)

Nach verschiedenen mehr oder weniger missglückten Ver
uchen, auf trocknem Wege durch Schmelzen mit schwarzem
luss, oder Pottasche, oder Soda unter Zusatz von Eisen oder
leiglätte das Tellur in grössern Mengen abzuscheiden, bediente
ch der Verf. zuletzt des Verfahrens, welches zur Affinirung
er edlen Metalle mit Schwefelsäure eingeschlagen zu werden
legt, mit besserm Erfolg.

Das Material, welches aus den siebenbürgischen Bergwerken
ır Verfügung gestellt war, bestand aus einem Centner derbsten
lättererzes, theils als Kern (56 Pfund), theils als Staub (44
fund), wovon ersterer im Centner 5 Mark, letzterer 6 Mark 3
uint. güldisches Silber enthielt, dessen Feingehalt an Gold 20
arat $3^1/_2$ Grän im Durchschnitt betrug. Die mit dem Blättererz
ıgleich auftretenden Mineralien sind gewöhnlich Quarz, Kalk-
ath, Manganspath, Schwefel- und Arsenikkies, Fahlerz, Bour-
ınit, Zink- und Manganblende, Bleiglanz, gediegen Arsenik u. a.
er zu den Versuchen dienende Schliech, in welchem die ein-
lnen Beimengungen nicht erkennbar waren, wurde analysirt
nd lieferte in 100 Th.:

	der Kern.	der Staub.
Blei	31,7	31,8
Gold	2,8	2,8
Tellur	4,6	5,0
Quarz	31,1	30,8
Verlust	29,8	29,6

In dem Verlust sind die übrigen Erzbeimengungen, wie
Schwefelmetalle, Antimon u. s. w. begriffen.

Das zweckmässigste Verfahren, das Tellur zu gewinnen, war die Behandlung mit Schwefelsäure, welche dadurch erleichtert wurde, dass man durch Salzsäure zuvor die kohlensauren Verbindungen auszog. Das so vorbereitete Erz wurde zu 25 Pfund in einen Gusseisenkessel, in welchem sich Schwefelsäure befand, eingetragen und zwar portionsweise und unter allmählichem Erwärmen der Säure. Der Kessel war mit einem Bleideckel versehen, und in diesem zwei Oeffnungen, die eine für eine Bleiröhre zum Entweichen der schwefligen Säure u. s. w. bestimmt, die andere als Arbeitsöffnung. Nachdem das Kochen des Erzes so lange fortgesetzt war, bis nur Dämpfe von Schwefelsäure entwichen und der Bodensatz gelblich weiss geworden, wurde die Masse aus dem Kessel in einen mit Blei ausgefütterten Kasten geschöpft und hier durch ein Salzsäure haltiges Wasser verdünnt. Der Salzsäuregehalt bezweckte einerseits die Auflösung des bei der Verdünnung sich ausscheidenden Telluroxyds, andererseits die Fällung des gelösten Silbers. Von dem Bodensatz wurde die Flüssigkeit in einen danebenstehenden Bleikasten abgezogen und aus ihm durch Zink das Tellur ausgefällt; der Bodensatz selbst wurde später auf trocknem Wege zur Gewinnung des Goldes verarbeitet. Man wählte der Kürze halber zur Ausfällung des Tellurs nicht schweflige Säure, sondern Zink, obwohl durch dieses Metall auch noch viele andre Metalle gleichzeitig mit gefällt werden; später sollen auch Versuche mit schwefliger Säure, vielleicht mit der aus dem Kessel bei Behandlung des Erzes entweichenden, angestellt werden.

Das durch Zink gefällte Tellur kann nur als *Rohtellur* bezeichnet werden; es wurde in Gestalt eines feinen schwarzen Pulvers von den Zinkplatten abgepinselt, mit heissem Wasser, verdünnter Salzsäure und wiederum mit heissem Wasser behandelt und dann im Sandbade getrocknet. Es enthielt Antimon, Arsenik, etwas Kupfer und beträchtliche Mengen Blei (wahrscheinlich vom Zink herrührend). In gläsernen Retorten eingeschmolzen zeigte die Oberfläche unter der Schlackendecke krystallinisch-strahliges Gefüge wie Antimon; der Bruch war mehr körnig als strahlig, namentlich bei schneller Abkühlung, und eine starke Zusammenziehung fand beim Erkalten statt. Die beim Einschmelzen des Rohtellurs sich bildende Schlacke konnte, mit Baumöl durchtränkt, durch Schmelzen leicht reducirt werden.

Eine andere Partie Tellur wurde durch schweflige Säure gefällt und dieses in einem trocknen Wasserstoffstrom aus einem Porcellanschiffchen in einer Porcellanröhre der Destillation unterworfen. In der als Gasableitungsrohr aufgestellten Glasröhre verdichtete sich zuerst Wasser, dann ein graues Sublimat, und endlich entwich Tellurwasserstoff. Das meiste Tellur befand sich geschmolzen im untersten Theil der Röhre; auf dem Schiffchen blieb ein theils grauer, theils brauner Rückstand. Das geschmolzene Tellur war zwischen stahlgrau und zinnweiss, metallisch glänzend und krystallinisch, auf der Oberfläche strahlig und hatte 6,18 spec. Gew.

Die Menge des aus den Erzen gewonnenen Tellurs betrug 4 Pfund Rohtellur und diese hatten die Kosten von 40 Gulden C.-M. verursacht.

Der Bodensatz enthielt bei der Probe auf den Centner Erz 4 Pfund $2^1/_2$ Loth güldisches Silber von 20 Karat pro Mark Feingehalt. Er wurde wegen seines reichen Gehalts an Quarz mit leichtflüssiger Beschickung eingeschmolzen und am besten eignete sich der Zusatz von einem gleichen Gewichtstheil Glätte und $^3/_4$ Theile einer Mischung aus gleichen Theilen Pottasche, Soda, Kreide und Kohle. Die erhaltenen Bleikönige wurden wie gewöhnlich abgetrieben, wobei die meisten Verluste durch Reissen der Teste und die dadurch erforderlichen Nacharbeiten erwuchsen. Denn man erhielt nur 4 Mark 3 Loth 3 Quint. güldisch Silber mit 3 Mark 8 Loth 3 Quint. und $3^1/_2$ Den. Feingold und ausserdem aus den Testen 2 Loth güldisch Silber.

Es würde daher zweckmässiger sein, die Gewinnung des Goldes aus dem schwefelsauren Bleioxyd des Bodensatzes nicht durch reducirendes Schmelzen und Abtreiben in der Münze zu bewerkstelligen, sondern sie dem gewöhnlichen Hüttenprocess wieder zu überweisen, wodurch die bedeutenden Verluste wegfallen würden.

XXX.

Analyse des Blättertellurs.

Wöhler erhielt das Material zu dieser Untersuchung von A. Löwe und G. Rose, und Schoenlein führte die Analyse aus (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, p. 201). Die ausgewählten Stücke waren vollkommen frei von fremder Beimengung und besassen die in den mineralogischen Lehrbüchern angegebenen Eigenschaften. Ein Antimongehalt war nicht zu finden und daher mag Berthier unreines Mineral analysirt haben.

Die Analyse wurde von Schoenlein auf fünffache Art ausgeführt:

1. Das Mineral wurde vollständig durch Königswasser zersetzt, die Auflösung zur Trockne gedampft und der Rückstand in verdünnter Weinsäure gelöst. Es blieb ein weisses Pulver, was mit heissem Wasser und dann mit Ammoniak ausgewaschen reines schwefelsaures Bleioxyd war. Aus der ammoniakalischen Lösung fällte Schwefelsäure nichts, aber Schwefelammonium Schwefelsilber. Das Filtrat vom schwefelsauren Blei, durch schwefligsaures Ammoniak behandelt, lieferte einen schwarzen Niederschlag von Tellur und Gold, gemengt mit schwefelsaurem Bleioxyd, welches letztere durch weinsaures Ammoniak entfernt wurde. Von Gold wurde das Tellur durch Salpetersäure ausgezogen und dieselbe Operation drei Mal wiederholt. Aus der salpetersauren Lösung des Tellurs fällte man durch schwefligsaures Ammoniak das Tellur und wog dieses, nachdem es mit verdünnter schwefliger Säure und schliesslich mit Wasser gewaschen war. Trotz dessen enthielt die von den Gold- und Tellurniederschlägen getrennte Flüssigkeit ausser Kupfer noch Tellur. Sie wurde daher mit überschüssigem Kali versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei sich Schwefel-Kupfer, ein wenig bleihaltig, ausschied; aus dem Filtrat erhielt man durch Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure den Rest Tellur als Schwefelmetall.

2. Ein Theil des Minerals wurde mit beinahe dem Fünffachen seines Gewichts Schwefel und eben so viel kohlensaurem Kali im Porcellantiegel geschmolzen, die geschmolzene Masse

mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand mit Salpetersäure oxydirt. Aus der wässrigen Lösung wurden Gold und Tellur durch verdünnte Schwefelsäure als Schwefelmetalle gefällt, in Königswasser gelöst und wie vorher von einander getrennt.

3. Einen dritten Theil des Minerals erhitzte man in einem trocknen Wasserstoffstrom in einer Kugelröhre. Es entwickelte sich nur Schwefelwasserstoff, kein Tellurwasserstoff, im kältern Theil der Röhre entstand ein metallisches krystallinisches Sublimat, reines Tellur, und etwas entfernt davon ein Anflug von Selen; der Rückstand in der Kugel war stahlgrau und sehr krystallinisch und bestand aus Tellurgold, unlöslich in Salpetersäure, und aus Blei, Kupfer und Silber, die mit etwas Tellur von Salpetersäure aufgenommen wurden. Die salpetersaure Lösung wurde mit Kali und Schwefelkalium digerirt, der schwarze Niederschlag mit Salpetersäure oxydirt und nach Zusatz von Alkohol das Blei durch Schwefelsäure abgeschieden, Silber war nicht vorhanden. Aus der Schwefelalkaliflüssigkeit wurde Tellur wie vorher gefällt.

4. Ein anderer Theil Blättererz wurde in trocknem Chlorgas zersetzt und das Gas in salz- und weinsäurehaltigem Wasser aufgefangen; in der Lösung bestimmte man Schwefelsäure.

5. Ein fünfter Theil Mineral wurde mit dem dreifachen Gewicht Salpeter und dem $2^1/_4$fachen an trocknem kohlensauren Natron geschmolzen, der Rückstand war Gold und aus der wässrigen Lösung erhielt man die Schwefelsäure.

Das Resultat der Analyse war in 100 Th.:

	1.	2.	3.	4.	5.
Blei	50,776	51,012	51,060	—	—
Gold	9,112	8,372	9,061	—	9,856
Silber	0,530	—	—	—	—
Kupfer	0,993	—	—	—	—
Tellur	30,523	—	26,667	—	—
Schwefel	8,066	—	9,617	10,591	10,540
Selen	—	—	Spur	—	—

Aus diesen Analysen zieht Wöhler den Schluss, dass das Blättertellur mit Vernachlässigung der kleinen Kupfer- und Silbermenge die Aequivalente $Pb_{11}Au, Te_{11}S_{13}$ enthalte, denen folgende Zusammensetzung in 100 Th. entspricht:

Pb	50,65
Au	8,74
Te	31,36
S	9,24

und dass das Mineral ein Schwefelsalz sei, dessen Basen Schwefel, Blei, Tellurgold und Tellurblei, und die Säure Schwefeltellur ausmachen, nach der Formel:

$$\left.\begin{array}{l} 5PbS \\ 6PbTe \\ AuTe \end{array}\right\} + 4TeS_2.$$

Hierbei wird freilich die Hypothese gemacht, dass Schwefelblei, Tellurblei und Tellurgold isomorph seien. Da sich der Schwefel im Tellur zum Schwefel in den Basen wie 8 : 12 verhält, so würde die einfachste Formel sein:

$$\overset{\prime}{Pb}_3\overset{\prime\prime}{Te}.$$

XXXI.

Chemische Mittheilungen.

Von

H. Grüneberg in Stettin.

1) Darstellung des Schwefelbaryum im Grossen.

3 Theile fein gemahlner Schwerspath werden mit 1 Theil eines feinen Gruses von fetten Steinkohlen gemengt und das Gemisch mit heissem Steinkohlentheer zu einem festen Teige angestossen. Aus diesem Teige werden Ziegel von etwa 2½ Zoll Höhe, eben so viel Breite und 5 Zoll Länge geformt, dieselben mit einer Hülle mageren Lehms umgeben und zum Austrocknen an die Luft gelegt. Sind sie vollständig trocken, so wird auf den beweglichen Rost eines kleinen Schachtofens eine Schicht brennenden Coaks von etwa 4 Zoll Höhe gebracht; auf diese folgt eine Schicht todten Coaks von 3 Zoll Höhe, dann eine Schicht Schwerspathziegel, darauf wiederum Coaks, wieder

Ziegel u. s. w. bis der Ofen gefüllt ist. Derselbe wird nun oben geschlossen und durch Oeffnen eines Schiebers mit einem gut ziehenden Schornstein in Verbindung gesetzt. Nach zwei Stunden ist der Inhalt des Ofens bedeutend zusammengesintert und es wird fortgefahren, den Ofen mit abwechselnden Schichten Coaks und Schwerspathziegeln zu beschicken, während unten die fertigen, weissglühenden Ziegel durch den Rost herausgezogen werden. An letzteren ist der Lehm-Beschlag theilweise geborsten, theilweis ziemlich unversehrt geblieben, an allen aber halbverglast. Das Schwefelbaryum findet sich darin als loser Kern von leberbrauner Farbe, ohne im Mindesten weissgebrannt zu sein, wie dies bei Cylindern, welche ohne Lehm-Beschlag gebrannt werden, in der Regel der Fall ist.

Nach dem Auflösen hinterlässt dasselbe etwa 15 p. C. unzerlegten Schwerspath, welcher bei einer neuen Operation wieder mit hinzugenommen wird.

---

2) *Ueber die zweckmässigsten Verhältnisse der Ingredienzien bei Darstellung der Baldriansäure aus Fuselöl.*

Vielfache Gelegenheit, Baldriansäure darzustellen, setzt mich in den Stand, über die zweckmässigste und wohlfeilste Art der Fabrikation derselben etwas Näheres mitzutheilen. Zuvor will ich in Kurzem die bisher angegebenen Verfahren zusammenfassen:

Trautwein übergiesst in einer Retorte 5 Pfund chromsaures Kali mit 5 Pfund Wasser und lässt tropfenweise ein Gemisch aus 4 Pfund Schwefelsäure und 1 Pfund Fuselöl hinzuträufeln, destillirt dann unter späterer Mitwirkung der Wärme $1\frac{1}{2}$ Pfund ab, übergiesst den Rückstand in der Retorte mit Wasser und destillirt wiederum. T. erhält aus 1 Pfund Fuselöl $\frac{1}{2}$ Pfund ölige Baldriansäure. Wittstein übergiesst in einer Retorte 5 Pfund chromsaures Kali mit dem doppelten Gewicht Wasser und lässt dazu ein Gemenge von 5 Pfund Schwefelsäure und 1 Pfund Fuselöl fliessen, destillirt 8 Pfund ab, übergiesst den Rückstand in der Retorte mit 3 Pfund Schwefelsäure und

destillirt noch einmal. W. erhielt aus 1 Pfund Fuselöl 1/2 Pfund ölige Baldriansäure.

Fehling übergiesst 2 1/4 Pfund chromsaures Kali mit 4 1/2 Pfund Wasser, erhitzt die Mischung in einer Retorte zum Kochen und lässt ein erkaltetes Gemisch aus 3 Pfund Schwefelsäure, 1 Pfund Fuselöl und 2 Pfund Wasser hinzufliessen; destillirt dann nur ein Mal. F. erhält aus 1 Pfund Fuselöl 14 Loth ölige Säure.

Nach meinem Verfahren werden in einer Retorte 2 3/4 Pfund chromsaures Kali mit 4 1/2 Pfund heissem Wasser übergossen, dann fliesst in dünnem Strahl ein erkaltetes Gemisch aus 1 Pfund Fuselöl und 4 Pfund Schwefelsäure, verdünnt mit 2 Pfund Wasser hinzu. Ich destillire *ein* Mal; die Destillation geht ruhig von Statten und ich erhalte 18 Loth ölige Baldriansäure.

	Fuselöl.	Chroms. Kali.	Schwefelsäure.	Destillation.	Ausbeute.	
Trautwein	1 Pfund	5 Pfund	4 Pfund	2 Dest.	16 Loth	
Wittstein	1 Pfund	5 Pfund	8 Pfund	2 Dest.	16 Loth	Dreif. Hydrat
Fehling	1 Pfund	2 1/4 Pfd.	3 Pfund	1 Dest.	14 Loth	d. Baldrians.
H. G.	1 Pfund	2 3/4 Pfd	4 Pfund	1 Dest.	18 Loth	

Trautwein und Wittstein wenden die Schwefelsäure unverdünnt an.

Es kommt zu der Wärme, welche durch die Einwirkung der Schwefelsäure und des chromsauren Kali auf das Fuselöl frei wird, und welche schon bedeutend ist, noch diejenige, welche die Schwefelsäure bei ihrer Hydratbildung in der Retorte entbindet, und man darf, um eine Zertrümmerung der Retorte zu vermeiden, fast nur tropfenweise die Säure einfliessen lassen. Auch darf man die Retorte, um das Uebersteigen des Inhalts zu vermeiden, nur zur Hälfte füllen. Fehling vermeidet diesen Uebelstand, doch wendet F. zu wenig chromsaures Kali und Schwefelsäure an; es entgeht bei seinem Verfahren ein grosser Theil Fuselöl der Zersetzung. Diesen Fehler habe ich umgangen und vorstehende Zusammenstellung erweist, in wie weit ich meinen Zweck erreicht*).

*) Bei Darstellung der Baldriansäure aus Fuselöl scheint man häufig ausser Acht zu lassen, dass das im Handel vorkommende Fuselöl ein Gemenge von Amylalkohol mit veränderlichen, oft sehr beträchtlichen Mengen anderer, theils leichter theils schwerer als Amylalkohol siedender

3) *Ueber Anwendung des Centrifugalapparats zum Abscheiden von Niederschlägen.*

Bekanntlich wendet man bereits die Centrifugalkraft in Färbereien zum Trocknen der Zeuge, in Zuckerfabriken zum Scheiden des Syrup vom Zucker, in Bierbrauereien zum Kühlen der Würze und zu andern technischen Zwecken an*).

Ich benutze die Centrifugalkraft seit längerer Zeit, um einen überaus feinen, sich schwer absetzenden Niederschlag, das nach meiner Methode erzeugte Bleiweiss, von der Flüssigkeit, in welcher dasselbe suspendirt ist, zu trennen. Der Apparat, welchen ich anwende, ist eine kupferne, innen verzinnte Trommel, wie sie alle Centrifugalapparate haben, mit dem Unterschiede, dass die Seitenwände dieser Trommel für meinen Zweck dicht, und nicht wie jene der andern, siebförmig durchlöchert sind. Am Boden der Trommel, welcher etwas nach innen geneigt ist, befindet sich ein Hahn, welcher aussen unter dem Boden zu öffnen und zu schliessen ist. Die innere Rückwand des Apparats ist durch mehrere vertikal eingelöthete Scheidewände in verschiedene Fächer eingetheilt; letztere Vorrichtung, um das Kreisen der Flüssigkeit im Apparate, bei rascher Bewegung desselben, zu vermeiden. Einen äussern Sammelkessel gebrauche ich natürlich nicht.

Die Trommel wird bis zu etwa drei Viertel mit der milchigen Bleiweissflüssigkeit gefüllt, sodann eingerückt und nach und nach einer Rotation von etwa tausend Umgängen per Minute ausge-

---

Flüssigkeiten ist. Wird nicht reiner Amylalkohol zur Bereitung der Baldriansäure angewendet, so kann natürlich auch das Produkt keine reine Säure sein. Es bedarf der Reinigung durch Sättigung mit Basen, Krystallisation des Salzes u. s. w.

Im Handel kommen unter dem Namen von Baldriansäure und andern aus Fuselöl bereiteten Präparaten sehr verschiedenartige Gemenge vor, welche aber nur annähernd Geruch und Geschmack der Verbindungen besitzen, unter deren Namen sie verkauft werden. D. Red.

*) L. v. Babo (über die Anwendung der Centrifugalkraft im chemischen Laboratorium) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 301, bedient sich mit bestem Erfolge eines Centrifugalapparats beim Decantiren und Filtriren, namentlich zum Abscheiden von Krystallen aus dicken Mutterlaugen, aber auch eben so zur Abscheidung von Niederschlägen, die sich schwer fällen lassen. D. Red.

setzt. Die Flüssigkeit ist schnell an den Seitenwänden der Trommel in die Höhe gestiegen und man bemerkt bald, wie die weisse Farbe von der Oberfläche derselben verschwindet und letztere farblos erscheint. Nach zehn Minuten ist die Abscheidung des Bleiweiss vollendet. Die Bleiweissmilch hat sich in zwei Schichten geschieden, deren äussere, ein fester Bleiweissteig, sich dicht an die Wände des Apparats angelegt hat, deren innere eine klare Flüssigkeit ohne eine Spur Bleiweiss ist. Der Apparat wird gebremst und angehalten; die klare Flüssigkeit fliesst auf dem Boden zusammen und wird hier durch den beschriebenen Hahn abgelassen; der Bleiweissteig wird mit Schaufeln von den Wänden des Apparats gelöst und in Trockengefässe gefüllt.

Die beschriebene schleunige Decantation gelingt vorzüglich und würde sich auch bei anderen, sich schwer absetzenden Niederschlägen, Farben etc. statt des Pressens derselben anwenden lassen. Auch dürfte der Centrifugalapparat anzuwenden sein, um feine Thonsorten, welche sich nach dem Schlämmen schwer absetzen, vom Wasser zu befreien, vielleicht sogar, da die schwersten Körper sich zuerst ablagern, zum Schlämmen, zum Trennen der Schlieche vom tauben Gestein u. s. w.

Einen Apparat für obengenannten Zweck hat mir Herr A. Fesca, Maschinenbauer in Berlin, von vorzüglicher Construction und zu einem mässigen Preise angefertigt.

---

4) *Ueber den Gehalt des Chilisalpeters an Jod und Brom.*

Bei dem immer mehr zunehmenden Verbrauche des Chilisalpeters und der im Grossen erfolgenden Raffination desselben verdienen die in dem Rohprodukte vorkommenden kleinen Mengen von Jod und Brom beachtet zu werden, welche sich bei der Raffination des Salzes in der Mutterlauge zu beträchtlichen Quantitäten ansammeln.

Im chemischen Laboratorium des Herrn G. Garbe zu Stettin wurde mir die Gelegenheit zu Theil, die, durch Lagern von etwa 1000 Centnern rohen Chilisalpeters an feuchter Luft freiwillig abgeflossene Lauge, nebst der bei der Raffination jener 1000 Centner abfallenden Mutterlauge zu verarbeiten.

Zunächst entfernte ich aus jenen Laugen so viel als möglich die krystallisirbaren Salze, wie Kochsalz und Chilisalpeter. Beim Abdampfen der Flüssigkeit zu diesem Behufe schon zeigte sich eine eigenthümliche Erscheinung. Je weiter nämlich die Concentration vorschritt, um desto trüber, desto brauner wurde die Lauge; es zeigte sich ein deutlicher Geruch nach Jod und ein wenig der Flüssigkeit, mit etwas Stärkekleister versetzt, nahm tief blaue Farbe an. Die Abscheidung von Jod war damit erwiesen und der Grund dafür zu suchen. Der ausgeschiedene Körper, welcher die starke Trübung hervorgebracht hatte, erwies sich als Magnesia. Letztere, als Jodmagnesium in der Lauge, war aus diesem Salze durch die bei steigender Concentration gesteigerte Hitze der Lauge unter Wasserzersetzung abgeschieden; das dadurch frei gewordene Hydriod zersetzte sich durch Einwirkung der Atmosphäre und das dadurch ausgeschiedene Jod färbte die Lauge. Ein wenig hinzugethane Aetznatronlauge entfernte bald diesen Uebelstand, indem dadurch einestheils das frei gewordene Jod gebunden, anderntheils das noch vorhandene Jodmagnesium zerlegt wurde. Es wurde so lange Aetzlauge hinzugethan, bis eine Probe der Lauge sich beim Verdampfen nicht mehr bräunte.

So war denn nun das gesammte Jod in der Lauge in Form von Jodnatrium und jodsaurem Natron enthalten. Die hinzugethane geringe Quantität Aetzlauge stand indessen mit der später erzielten Jodausbeute in keinem Verhältniss, ein Beweis, dass der grösste Theil des Jod in der Lauge schon als Jodnatrium und jodsaures Natron enthalten war. Die reichliche Gegenwart von Jodsäure war schon von vorneherein durch Salzsäure und Stärkekleister nachgewiesen.

Nachdem die Lauge möglichst weit eingeengt war, betrug das Gewicht derselben 90 Pfund. Um hieraus vorerst das Jod abzuscheiden, wurde die Lauge mit Eisenfeile erwärmt und in Portionen nach und nach so lange Kupfervitriol hinzugesetzt, als sich in der Flüssigkeit noch Jod und Jodsäure, ersteres durch Stärkekleister und Salpetersäure, letzteres durch Stärkekleister und Salzsäure nachweisen liess.

Während des Fällens bräunte sich die Lauge abermals, es wurde wiederum freies Jod abgeschieden. Durch die Einwirkung des schwefelsauren Kupfers auf das vorhandene Jodnatrium ent-

stand, indem Jod frei wurde, aus $2(JNa) + 2(CuOSO_3) = 2(NaOSO_3) + (Cu_2J) + J$, doch verlor sich jene Bräunung durch allmähliche Einwirkung der Eisenfeile, indem sich aus $J + 2Fe + 2(CuO, SO_3)$ bildete: $2(FeO, SO_3) + Cu_2J$, so dass nun alles Jod des Jodnatrium als Kupferjodür im Niederschlage enthalten war; das Jod des jodsauren Salzes dagegen fand sich darin als jodsaures Eisenoxydul und jodsaures Kupferoxyd, beides Produkte der Einwirkung von Kupfervitriol und gebildetem Eisenvitriol auf das jodsaure Natron. Ausserdem war noch Halb-Chlorkupfer mit niedergefallen.

Der Niederschlag wurde gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bei gelinder Wärme getrocknet, mit der Hälfte Braunstein, eben so viel Schwefelsäure und, um das Durchdringen der Säure mehr zu befördern, mit einem Quantum grober Glasscherben gemischt. Er wurde in einer Glasretorte der Destillation unterworfen. Als Vorlage diente ein tubulirter Kolben mit zwei Mal rechtwinklig gebogener Glasröhre, welche letztere in ein Gefäss mit Wasser mündete. Durch die von vorneherein heftige Einwirkung der Säure ging eine grosse Menge Jod, mit Chlorjod gemengt, ohne Feuerung über; das im Gefässe hinter dem Kolben vorgeschlagene Wasser bräunte sich durch Aufnahme von Chlorjod, und jemehr es sich bräunte, um so reichlicher wurde eine Gasentwicklung in demselben bemerkbar. Das entwickelte Gas entzündete momentan einen hineingehaltenen glimmenden Spahn und ergab sich somit als Sauerstoffgas. Das Wasser wurde mittlerweile saurer und saurer und liess anfangs wenig, später immer reichlicher Jod in Form eines schwarzen glänzenden Pulvers fallen. Unter Wasserzersetzung schied sich das vom Wasser absorbirte Chlorjod in Salzsäure, entwickeltes Sauerstoffgas und sich abscheidendes Jod. In der That war nach beendigter Operation die Salzsäure leicht durch Silber nachweisbar, während die Flüssigkeit selbst fast vollständig frei von Jod war.

Die Destillation wurde durch Feuerung unterstützt und so lange fortgesetzt, wie sich noch violette Dämpfe zeigten. Nach Beendigung derselben fand sich in der Vorlage schön sublimirtes Jod nebst einer bedeutenden Menge Chlorjod. Um aus diesem Chlorjod das Jod zu gewinnen, versetzte ich die verdünnte Lösung desselben mit kohlensaurem Alkali.

Vielfach wiederholte, höchst sorgfältig angestellte Versuche ıerzeugten mich, dass sich durch dieses Verfahren nicht, wie sher angenommen, Chlorkalium, jodsaures Kali und Jod, sondern hlorkalium und chlorsaures Kali bildet, während das Jod volländig frei wird.

Das aus dem vorgeschlagenen Wasser niedergefallene Jod og 2 Loth, das aus dem Chlorjod abgeschiedene 6 Loth und as sublimirte 28 Loth.

Das auf die verschiedenen Weisen gewonnene Jod wurde wischen Fliesspapier getrocknet und einer zweiten Sublimation nterworfen. Die ganze Ausbeute betrug dann nahe an 36 Loth. m das in der Lauge enthaltene Brom zu erhalten, wurde die om Kupferjodür abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke einedampft, mit einem Viertel ihres Gewichts Braunstein und der älfte Schwefelsäure gemischt, der Destillation aus einem Kolben ısgesetzt. Aus dem Kolben führte ein Rohr die entwickelten ämpfe in dünne Kalilauge, von welcher dieselben absorbirt urden. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis sich keine rothen ämpfe mehr zeigten, die Kalilauge dann ziemlich stark eingeampft, vorsichtig mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Salz iure und Braunstein, erstere im Ueberschuss, einer zweiten estillation unterworfen. Das hierdurch erhaltene Brom wurde nter Wasser aufgefangen und betrug etwas mehr als 1 Loth.

Der Gehalt des hier ankommenden Chilisalpeters an Jod ürde demnach etwa 0,00001 betragen, während der Bromgehalt aum 0,000005 erreicht. Grösser freilich dürfte der Gehalt des hilisalpeters an diesen Stoffen am Orte der Gewinnung sein.

XXXII.

Ueber den Amorphismus und Pol morphismus des Schwefels.

Von

Ch. Brame.

(*Compt. rend. XXXVII*, 334.)

Vergleicht man mit einander die Eigenschaften, w beiden Krystallformen des Schwefels charakterisiren, man folgende Tabelle entwerfen:

Rhombenoctaëder von 101°47′	Schiefes Prisma des klinoëdrischen Sy
1. *Farbe:* Farblos oder gelb, durchscheinend oder opak	Gelb, honiggelb, braun
2. *Consistenz:* Hart, brüchig, zerreiblich	Mehr oder weniger wei sam
3. *Dichte:* 2,07	Im Minimum 1,933; 1,9820.
4. *Verdampfung* bei gewöhnlicher Temperatur: Keine	Giebt durch ein Glas in Bläschen und R octaëdern verdichtba Dampf, oder färbt au und Quecksilber.
5. *Scheinbarer Erstarrungspunkt* oder Schmelzpunkt: 110—113°	Von 110—104° und
6. *Einwirkung der Wärme* von 100° und darunter: Kann ihn opak machen, ohne die Dichte zu verändern	Macht ihn opak unte derung der Dichte u tallform, welche R octaëder wird.
7. *Einwirkung des Lichts:* Keine	Wirkt wie die Wärme.
8. *Zusammenziehung:* Keine oder unmerklich	Zieht sich in veränd Maase zusammen.
9. *Mechanische Einwirkungen:* Ohne Einfluss	Bewirken die opake octaëdrische Metamo

Rhombenoctaeder von 101°47′	Schiefes Prisma des monoklinoëdrischen Systems.
10. *Metamorphose:* Keine	Aus Bläschen entstehende Rhombenoctaëder.
11. *Durch die Metamorphose erzeugte Wärme:* Keine	12,5° oder 2,57 Wärmeeinheiten (Mitscherlich).
12. *Durch die flüssigen oder gasigen Lösungsmittel*, in geringer Menge: Kleinere Rhombenoctaëder.	Rhombenoctaëder.
13. *Spec. Wärme:* (Scheerer und Marchand) 1	1,021.
14. *Durch die Verbrennung entwickelte Wärme:* 2220 Wärmeeinheiten (Favre u. Silbermann)	40 Einheiten mehr.
15. *Löslichkeit* in Schwefelkohlenstoff: Vollständig	0,05 lösen sich nicht; der Rückstand hat die Form d. schiefen Prismas (Ch. Deville).
16. *Chemische Einwirkungen:* Quecksilberdämpfe, Jod etc. bei gewöhnlicher Temperatur: Keine	Schwefelquecksilber von metallischem Ansehen, Jodschwefel etc.

Wie gross auch die Verschiedenheiten in den Eigenschaften des Schwefels unter den zwei Formen sind, das Vorhandensein des Schlauchzustandes in dem schiefen Prisma erklärt sie alle.

Der Schlauch ist in der That ein kleiner Sack, welcher zum Theil flüssigen Schwefel, zum Theil weichen enthält, der Dampf entwickelt, krystallisirt und mit der Zeit oder durch die Einwirkung der Wärme, der Lösungsmittel, durch die mechanischen Einwirkungen erhärtet und der sich durch Absorption von Schwefeldampf färbt, ferner auch die Dämpfe des Quecksilbers und Jods bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt etc. Dies erklärt die braune Färbung der Nadeln oder schiefen Prismen. Ihre geringe Dichte, 1,933 — 1,982, welche mehr oder weniger schnell zunimmt, je nach der Thätigkeit der Schlauch-Metamorphose, die Entwicklung von Dampf bei gewöhnlicher Temperatur, die Erniedrigung des Schmelzpunkts, die Einwirkung der Wärme unter 100°, die der Wirkung der Wärme ähnliche Einwirkung des Lichts, die Zusammenziehung der Prismen,

welche in den Schläuchen zu Rhombonectaëdern krystallisiren, dies erklärt die während der Krystallisation durch die Verdichtung der Schläuche entwickelte Wärme, ferner auch die höhere specifische Wärme, die durch die Verbrennung entwickelte Wärme, welche so gross ist, wie die des weichen Schwefels, die Umwandlung in Rhombenoctaëder durch die Einwirkung der Lösungsmittel in grösserer oder geringerer Menge.

Die Unlöslichkeit der äussern Hülle der schiefen Prismen in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur findet sich auch erklärt durch die Verdichtung am Aeussern und die Verkittung der Schlauchhüllen, während die innere Substanz, wo die Hüllen nicht verkittet sind, gelöst wird. Die Form des schiefen Prismas muss übrigens der Einwirkung eines Ueberschusses des Lösungsmittels zugeschrieben werden.

Endlich sind die chemischen Einwirkungen genau die des unberührten unkrystallinischen Schlauches.

Dagegen besitzt der Schwefel unter der Form des Rhombenoctaëders Eigenschaften, die mit denen des Schlauches, nachdem er krystallisirt ist, identisch sind; die Form, welche der Schlauch annimmt, ist übrigens das Rhombenoctaëder oder eine davon abgeleitete Form.

Auch findet sich der allotropische oder isomere Zustand des schiefen Prismas erklärt, dessen Erscheinung nur mit der Condensation der weissen oder gelben Schwefeldämpfe und ihrem Uebergange in den Schlauchzustand zusammenfällt. Meine Untersuchungen bestätigen die Wichtigkeit der definitiven und bleibenden, von Hauy so gut festgestellten Krystallform, welcher die nach den Achsen ungleiche Leitfähigkeit, von de Senarmont nachgewiesen, eine neue Stütze darbietet, eben so wie das Ganze der Untersuchungen über den Isomorphismus früher den Werth derselben hervorhob. Die bleibende Form entspricht, wie man gesehen hat, einer gewissen Zahl physikalischer und chemischer Eigenschaften. Sie ist wirklich eins der unterscheidenden Merkmale der chemischen Art im Sinne Chevreul's; das Rhombenoctaëder des Schwefels charakterisirt diesen Körper. Dagegen existirt in den durch Schmelzung erhaltenen Prismen ein Zustand, welcher die ihnen eigenthümlichen physikalischen und chemischen Eigenschaten

erklärt, und in diesem Zustande nimmt der Schwefel nur zufällig und äusserlich die Form des schiefen Prismas an, indessen die innere Substanz rasch zu Rhombenoctaëdern krystallisirt. Das schiefe Prisma ist daher keine Art, und der Schlauchzustand, welchen es maskirt, ist so zu sagen ein latenter Zustand, welcher der latenten Wärme entspricht.

XXXIII.
Ueber die Fette.

Von

Jules Lefort.

(*Compt. rend. XXXVII,* 28.)

II. Theil.

In einer frühern Abhandlung (dies. Journ. LVIII, 139) habe ich die Elementarzusammensetzung der fetten Oele der Pflanzen und die Verbindungen kennen gelehrt, welche sie mit Chlor und Brom bilden. Zahlreiche Analysen haben gezeigt, dass mehrere Oele, obgleich sie von sehr verschiedenen Pflanzen kommen, gleiche Zusammensetzung besitzen und dass sie alle 4 Aeq. Sauerstoff enthalten.

Im Folgenden theile ich nun die Resultate mit, welche ich bei der Untersuchung der Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Oleïn, Margarin und Stearin erhielt.

Das Jod, welches, wie ich schon gezeigt habe, den fetten Oelen nur sehr wenig Wasserstoff entzieht, schien mir im Oleïn keine grössere Menge davon hinwegzunehmen, als in Stearin und Margarin. Die Einwirkung desselben auf die Oele und auf ihre Bestandtheile kann daher denen keineswegs gleichgestellt werden, welche Chlor und Brom unter denselben Umständen hervorbringen. Chlor und Brom verbinden sich sehr gut mit Stearin, Margarin und Oleïn.

Diese neuen Substanzen, deren Darstellung ich hier übergehe, sind dichter als Wasser; sie zeigen in ihrer Consistenz

sehr merkwürdige Verschiedenheiten; während das gechlorte und gebromte Oleïn dicker sind als reines Oleïn, besitzen das gechlorte und gebromte Stearin und Margarin keine so grosse Consistenz, als das reine Stearin und Margarin und noch mehr, sie schmelzen bei sehr niedriger Temperatur.

Die Anwesenheit von freiem Jod oder Brom lässt sich durch kein Reagens erkennen.

Stearin, Margarin und Oleïn verlieren unter dem Einflusse des Chlors und Broms die gleiche Menge Wasserstoff, welche bei dem ersteren, dessen Zusammensetzung allein bekannt ist, 4 Aeq. entspricht. Aus meinen Versuchen geht hervor, dass, wenn die Formel des gechlorten Stearins ist:

$$C_{76}H_{66}Cl_4O_8,$$

die des gebromten

$$C_{76}H_{66}Br_4O_8$$

sein muss.

Nimmt man an, dass Margarin und Oleïn eine von Stearin wenig verschiedene Zusammensetzung besitzen, so würden auch in diesen Chlor und Brom nur 4 Aeq. Wasserstoff ersetzen.

Zur Vervollständigung dieser Untersuchungen habe ich auch einige Versuche über die Einwirkung der Haloide auf die fetten Säuren angestellt.

Das Jod übt keine Einwirkung auf die fetten Säuren, welche bei der Verseifung der vegetabilischen fetten Oele und animalischen Fette erhalten werden.

Chlor und Brom bilden mit vollkommen von Oleïnsäure befreiter Stearin- und Margarinsäure keine besondern Verbindungen; eine kleine Menge dieser Metalloide findet sich in den Fettsäuren gelöst, aber es entsteht keine Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

Die Oleïnsäure dagegen ist dem Gesetz der Substitution unterworfen.

Gechlorte Oleïnsäure. Diese und die folgende Verbindung werden auf dieselbe Art gebildet, wie alle die schon erwähnten gechlorten und gebromten Verbindungen.

Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, schwerer als Wasser, und besitzt eine ziemlich deutliche braune Färbung; mit salpetersaurem Silber giebt sie keinen Niederschlag von Chlor-

silber. Ihre Consistenz ist etwas grösser als die der reinen Säure; ihre Dichte ist bei 7,9° 1,082; sie siedet bei 190°.

Ihre Formel ist:

$$C_{36}H_{32}Cl_2O_4.$$

Gebromte Oleïnsäure. Diese Säure besitzt fast dieselbe Consistenz, wie die gechlorte Oleïnsäure, aber eine deutlichere braune Farbe, ohne jedoch eine Reaction auf Brom zu geben, wenn sie vollkommen gewaschen und seit nicht langer Zeit dargestellt ist. Ihre Dichte ist bei 7,5° 1,272; sie siedet bei 200°.

Die Zahlen der Analyse stimmen sehr gut mit der Formel:

$$C_{36}H_{32}Br_2O_4.$$

Die Resultate dieser Untersuchungen lassen mich annehmen, dass Stearin und Margarin zu der schon so zahlreichen Classe isomerer Verbindungen gehören, und dass die vegetabilischen fetten Oele Verbindungen sind in festen, beständigen Verhältnissen von Oleïn und Margarin, oder vielmehr oleomargarinsaure Salze des Glycerins, deren Zersetzung durch die schwächsten Agentien erfolgen kann.

XXXIV.
Ueber die Fettsäure.

Von

Henri Carlet.

(*Compt. rend. XXXVII*, 128.)

Der Verf. stellte vergleichende Untersuchungen an über die nach dem Thenard'schen Destillations-Verfahren des Fettes dargestellte Säure und über die von Bouis bei der Untersuchung des Ricinusöls erhaltene Säure. Bekanntlich giebt letzteres Verfahren eine viel grössere Ausbeute, als ersteres. Die auf beide Arten dargestellte Säure ist derselbe Körper, dessen Zusammensetzung nach Dumas und Peligot durch die Formel $C_{20}H_{18}O_8$ ausgedrückt wird. Der Verf. erhielt als Mittel von fünf Analysen $C = 59,25$, $H = 9,07$.

Die Fettsäure ist in reinem Zustande weiss, fest, bei 127° schmelzbar. Die Dichte der geschmolzenen Säure ist 1,1817. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, sehr löslich in heissem, in Alkohol, Aether und Fetten. Chlor wirkt nur in direktem Sonnenlichte auf sie ein und liefert dann die beiden Körper

$$C_{20}\begin{cases}H_{17}\\Cl\end{cases}O_8 \text{ und } C_{20}\begin{cases}H_{16}\\Cl_2\end{cases}O_8,$$

diese sind gelblich und bei gewöhnlicher Temperatur teigartig.

Mit Salpetersäure behandelt liefert die Fettsäure Bernsteinsäure.

Der Verf. hat einige Salze der Fettsäure analysirt und dadurch die angegebene Zusammensetzung der Säure bestätigt. Er hat die Bildung von sauren Salzen nachgewiesen, welche mit Ausnahme des Ammoniaksalzes sehr leicht zersetzbar sind.

Das fettsaure Methyloxyd $C_{20}H_{16}O_6$, $2(C_2H_3O)$, welches vom Verf. zuerst dargestellt wurde, erhielt er auf folgende Weise. Man löst eine gewisse Menge Fettsäure in concentrirter Schwefelsäure, was sehr leicht geschieht ohne Erhöhung der Temperatur, giesst dann nach und nach Holzgeist in die Lösung, indem man gut umrührt, und das Gemenge zur Vermeidung von Temperaturerhöhung in kaltes Wasser stellt; hierauf setzt man eine grosse Menge Wasser hinzu, um den erzeugten Aether abzuscheiden, wäscht zuerst mit etwas alkalisch gemachtem, dann mit reinem Wasser und reinigt ihn zuletzt durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Das fettsaure Methyloxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, es schmilzt bei $25^1/_2{}^0$, krystallisirt beim Erstarren in schönen Nadeln. Fest ist es schwerer als Wasser, geschmolzen aber leichter; demnach ist seine Dichte von der des Wassers wenig verschieden. Es besitzt einen ausserordentlich schwachen Geruch, siedet ohne sich zu verändern bei 285°. Durch Kali wird es in fettsaures Kali und Holzgeist verwandelt. Der Fettsäure-Aether des gewöhnlichen Alkohols $C_{20}H_{16}O_6$, $2(C_4H_5O)$ wurde auch analysirt; dieser Körper ist über —9° flüssig, leichter als Wasser und siedet bei 308°.

Endlich hat der Verf. auch die Versuche von Rowney über das Sebamid und die Sebaminsäure wiederholt, indem er das Sebamid durch die Reaction des Ammoniaks auf den Me-

thyläther der Fettsäure bereitete, wie die folgenden Formeln zeigen:

$$\underbrace{C_{20}H_{16}O_6, 2(C_2H_3O)}_{\text{Methyläther.}} + NH_3 = \underbrace{2C_2H_4O_2}_{\text{Holzgeist.}} + \underbrace{C_{20}H_{20}N_2O_4}_{\text{Sebamid.}}$$

Das Sebamid verwandelt sich unter dem Einflusse des Wassers in sebaminsaures Ammoniak, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{20}H_{20}N_2O_4}_{\text{Sebamid.}} + 2HO = C_{20}H_{22}N_2O_6 = \underbrace{C_{20}H_{19}NO_6, NH_3}_{\text{Sebamins. Ammoniak.}}$$

Uebrigens stimmen die Resultate des Verf. vollkommen mit denen Rowney's überein.

XXXV.

Notizen.

1) *Ueber die Veränderung der zu Schiffsbeschlägen angewendeten Bronzen.*

Ad. Bobierre hat, um das Gesetz der Vertheilung des Zinns in den Schiffsbronzen zu untersuchen, neue Versuche angestellt (*Compt. rend. XXXVII,* 131). Er stellte sich Barren von reinen oder unreinen Metallen in verschiedenen Verhältnissen derselben Metalle dar, bisweilen unter Zusatz fremder Metalle, von welchen er glaubte, dass sie geeignet wären, die Vertheilung zu begünstigen. Alle diese Versuche wurden mit cylindrischen Barren von 25 Kilogrm. vorgenommen. Als Resultat hat sich Folgendes ergeben:

Die Beschläge von Bronze sind hinsichtlich der Dauer und Festigkeit denen von Kupfer und Messing vorzuziehen. Die anormalen Zerstörungen, welche seit einigen Jahren der Gegenstand zahlreicher Processe gewesen sind, sind die Folge einer fehlerhaften Fabrikation. Die Anwesenheit von Arsenik in den Schiffsbronzen veranlasst nicht nothwendig eine rasche Veränderung dieser Legirungen, so wie es bei dem reinen Kupfer stattzufinden scheint. Die Erfahrung hat gezeigt, dass Bronzen, die sich ausgezeichnet im Meerwasser gehalten hatten, in 1000

45 bis 55 Zinn enthielten. Fast alle Schiffsbronzen, welche nur 24, 25, 26, 30 und 35 Zinn auf 1000 enthalten, sind heterogen und verändern sich ungleichmässig. Zusatz von ein wenig Zink verbessert das Produkt, indem es die Vertheilung des positiven Elements in der Legirung begünstigt.

---

2) *Phosphormangan*

stellte Merckel (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, 371) dar, indem er 10 Th. reinen geglühten Braunstein, 10 Th. weissgebrannte Knochen, 5 Th. weissen Quarzsand und 3 Th. geglühten Kienruss in einem verklebten hessischen Tiegel eine Stunde lang der Schmelzhitze des Roheisens aussetzte. Unter einer braunen durchsichtigen Schlacke fand sich eine graue, spröde, sehr krystallinische, geschmolzene Masse von 5,91 spec. Gew., die luftbeständig war, als Pulver an der Luft erhitzt verglimmte, mit Salpeter geglüht intensiv leuchtend verbrannte und von Salzsäure nur theilweis unter Entwicklung nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs aufgelöst wurde.

Die Analyse ergab als Zusammensetzung in 100 Th.:

Mangan	82
Phosphor	18

Dies entspricht der Formel Mn_5P. Da aber bei der Behandlung mit Salzsäure 65,5 p. C. ungelöst blieben und in der Lösung 24 p. C. Mangan enthalten waren, die nur als Mn_3P gelöst sein konnten, so ist wahrscheinlich das erhaltene Phosphormangan ein Gemenge von Mn_3P und Mn_7P, welches letztere von Salzsäure nicht angegriffen wird.

Uebrigens schwankte bei verschiedenen Versuchen der obigen Darstellungsweise der Gehalt an unlöslichem Rückstand.

Ein ähnliches Phosphormangan wurde erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von 10 Th. geglühten phosphorsauren Manganoxyduls, 3 Th. geglühten Kienrusses und 2 Th. calcinirten Borax in einem Kohlentiegel.

---

3) Empfindliches Reagens auf Schwefelkohlenstoff.

A. Vogel (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, 369) hat e Bildung des xanthogensauren Kalis als ein feines Erkennungs-ttel geringer Mengen Schwefelkohlenstoff bewährt gefunden. enn auch die Ausscheidung der bekannten gelblichen Krys-le nicht eintritt, so kann man doch das Vorhandensein des nthogensauren Salzes nachweisen, wenn man die alkoholische lilösung auf einem Uhrglase verdunsten lässt, den Rückstand t essigsaurem Kupferoxyd übergiesst und dann mit kaltem nmoniak behandelt, wobei das gelbe xanthogensaure Kupfer-yd zurückbleibt.

Noch empfindlicher zeigt sich ein anderes Verhalten des hwefelkohlenstoffs zu seiner Ermittelung. Man kocht die Schwe-kohlenstoff enthaltende Flüssigkeit mit Kali, wodurch Schwe-kalium entsteht und fügt salpetersaures Bleioxyd hinzu oder n löst salpetersaures Bleioxyd in kochendem Kali und setzt rzu von der zu untersuchenden Flüssigkeit. Ein Tropfen nwefelwasserstofffreien Schwefelkohlenstoffs mit 2 Maass Wasser schüttelt gab bei diesem Versuch noch einen schwarzen Nie-rschlag. Mit Hülfe dieses Reagens war es auch möglich, die wesenheit des Schwefelkohlenstoffs im Leuchtgas nachzu-isen. 2 Cub.-Fuss gereinigtes Steinkohlengas, durch Kalilauge n Schwefelwasserstoff völlig befreit, wurden langsam durch ingeistige Kalilösung geleitet und diese Lösung gab zu kochen- r Lösung salpetersauren Bleioxyds gesetzt, deutlich eine nwarze Färbung.

---

4) Aufbewahrung von Runkelrüben.

Folgendes Verfahren, welches auch auf Kartoffeln und andere urzelfrüchte angewendet werden kann, hat Schattenmann Compt. rend. XXXVII, 408) schon seit einigen Jahren mit ücklichem Erfolg angewendet. Er bringt die von Blättern be-eiten ganz trockenen Rüben in einen Keller in Haufen von jeder imension. Auf den Boden wird eine dünne Schicht Braunkoh-enasche gestreut, und wenn die Rübenschicht 1 Met. Höhe hat,

bedeckt er sie wieder mit einer Schicht Braunkohlenasche, welche in die Zwischenräume zwischen den Rüben eindringt, bis die Asche nur an der Oberfläche des Haufens liegen bleibt; hierauf schichtet er wieder eine Lage Rüben von 1 Met. Höhe, bedeckt sie auf dieselbe Art mit Asche und fährt so fort, bis der Haufen fertig ist. Hierauf bedeckt er sie noch mit einer Schicht Asche, welche die Früchte gegen den Einfluss der Luft, des Lichts und der Kälte schützt.

Bei Mangel an Braunkohlenasche kann man mit demselben Vortheil Steinkohlenasche oder Torfasche anwenden und in Ermangelung dieser trocknen Sand, welcher jedoch in geringerm Grade als die Aschen Feuchtigkeit absorbirt.

Die Rüben, welche der Verf. seit einigen Jahren so aufbewahrt hat, sind vollkommen gesund geblieben und können noch im Juni und Juli in vollkommenem Zustande zur Fütterung benutzt werden.

---

5) *Einwirkung der Eisenoxydulsalze auf Pyroxylin und verwandte Verbindungen.*

Lässt man nach Béchamp (*Compt. rend. XXXVII*, 134) bei der Temperatur des kochenden Wassers eine concentrirte Lösung von Eisenchlorür auf Pyroxylin einwirken, so wird die Farbe des Gemisches dunkler und bald kann man reines Stickoxyd sammeln. Wird der Versuch geendigt, sobald die Gasentwickelung aufgehört hat, so kann man aus dem Gefäss mit Eisenoxyd imprägnirte Fasern herausziehen. Dieses Eisenoxyd löst sich leicht in mit seinem Volumen Wasser verdünnter rauchender Salzsäure; die gereinigten und mit destillirtem Wasser gewaschenen Fasern sind nichts anderes als Baumwolle, wie die Beobachtung unter dem Mikroskope beweist, welches sie, mit gewöhnlicher Baumwolle verglichen, in ihrer allgemeinen Textur fast unverändert zeigt. Die Elementaranalyse ergab als Mittel von zwei Bestimmungen des Kohlenstoffs C = 43.346 und eine vom Wasserstoff 6,309 p.C. Es wurden folgende Reactionen beobachtet.

Diese Baumwolle giebt nach Braconnot's Methode zur Bildung von Traubenzucker, behandelt, eine zuckerartige Substanz

ıd einen Körper, welcher das Ansehen und die Eigenschaften ıs Dextrins besitzt.

Wird sie mit einem Gemenge von 3 Th. rauchender Salpeırsäure und 5 Th. monohydratischer Schwefelsäure behandelt,) giebt sie von Neuem Pyroxylin, welches eben so lebhaft wie ıs ursprüngliche brennt und das sich, so wie dieses, in alkoolhaltigem Aether löst.

In meiner frühern Abhandlung (dies. Journ. Bd. LVIII, 15) abe ich nachgewiesen, dass das Pyroxylin unter dem Einflusse es Ammoniaks 1 Aeq. Salpetersäure verliert; indem ich die littelgieder suchte, gelangte ich zur Grenze, der Baumwolle.

Nach dem so eben bezeichneten Verfahren der Wiedererzeugung der Baumwolle habe ich auch das Stärkemehl aus dem yloidin, das Gummi aus nitrirtem Gummi wieder dargestellt.

) *Ueber das geschmolzene und gepulverte Chlormagnesiumhydrat.*

Casaseca erhitzte (nach *Compt. rend.* XXXVII, 350) ın durch Verdampfen einer concentrirten Lösung von Chlorıgnesium erhaltenen Rückstand $^1/_4$ Stunde lang bis zur Rothihhitze und fand, dass das Produkt noch eine sehr bedeutende ınge unzersetzten Chlormagnesiums enthielt. Bekanntlich ent:kelt sich beim Abdampfen des Chlormagnesiums bis zur ockne Salzsäure und es bildet sich freie Magnesia; der Verf. ıd nun, dass die Zersetzung eintritt, sobald sich das Hydrat Mg + 6HO zu bilden anfängt. Will man dieses Hydrat geımolzen erhalten, so muss man die Abdampfung aufmerksam rfolgen und sie unterbrechen, sobald die Wasserdämpfe mit ıuem Lakmuspapier eine sehr schwach saure Reaction geben. esst man nun die Lösung rasch in eine vorher erhitzte silberne hale und lässt diese in einem Wasserbade erkalten (so wie an es bei der Bereitung kaustischen Kalis macht) und dreht ı nach allen Richtungen, um das Chlormagnesium als eine ıöglichst gleich dicke Schicht zu erhalten, so löst sich letzteres, ach dem Erkalten, von der Schale ab und wird als Kruste er-

halten. Man braucht es dann nur in Stücke zu zerschlagen un
in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Stellt man da
gegen die Schale in ein Dampfbad, rührt das Hydrat, um es 1
zertheilen, mit einem silbernen Spatel und zerreibt über des
selben Bade mit einem Pistill, so erhält man es als Pulver.

Dieses Hydrat, das sehr zerfliesslich ist, kann wie Chl
calcium zum Trocknen der Gase angewendet werden.

---

7) *Reaction auf Leucin und Tyrosin.*

Die von Braconnot empfohlene Prüfung auf Leucin
salpetersaurem Quecksilberoxyd hat R. Hoffmann (Ann.
Chem. LXXXVII, 123) wiederholt und dabei Folgendes gefund

Wenn das Leucin vollkommen rein ist, so giebt es mit
petersaurem Quecksilberoxyd einen weissen flockigen Nied
schlag und die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Erhitzt r
dagegen Tyrosinlösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd,
scheiden sich rothe Flocken aus und die überstehende Fl
sigkeit ist dunkelrosenroth; Salpetersäure zerstört die rothe Fa
und löst den Niederschlag. Diese Reaction auf Tyrosin ist
empfindlich, dass 1 Th. Tyrosin in 930 Th. Wasser gel
mehrfach verdünnt, sich noch rosenroth färbte.

Es ist also darauf zu achten, dass die Lösung des sal
tersauren Quecksilberoxyds für jene Probe nicht zu sauer
sonst entsteht weder Färbung noch Niederschlag.

---

8) *Kobaltsalze.*

Nach Gregory (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 1
enthält das rothe chlorwasserstoffsaure Kobaltsalz, welches Fré
chlorwasserstoffsaures Roseokobaltiak nennt, keine Spur Sau
stoff oder Wasser, sondern es besteht, wie Claudet richtig
giebt, aus $Co_2Cl_35NH_3$. Das gelbe Salz, chlorwasserstoffsau
Luteokobaltiak, besteht aus $Co_2Cl_36NH_3$.

---

9) *Alloxan*

scheint bisweilen mit 1 At. Wasser mehr zu krystallisiren, als gewöhnlich, also mit 7 At., und bildet dann rhomboëdrische Krystalle. Solche Krystalle hatte Gregory (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 126) ein Paar Jahre lang aufbewahrt und fand sie dann theils in eine Flüssigkeit, theils in eine feste Krystallmasse verwandelt, die viel Alloxantin, einen schön krystallisirten noch nicht untersuchten Körper und eine löslichere, sauer reagirende Verbindung enthielt.

---

10) *Eisencyanwasserstoff*

hält man nach Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 127) völlig kalifrei, wenn eine kalt gesättigte Kaliumeisencyanürlösung mit rauchender eisenfreier Salzsäure in kleinen Portionen gemischt wird. Der weisse Niederschlag, mit Salzsäure ausgewaschen, auf einem Ziegelstein getrocknet und in Alkohol gelöst, giebt aus der alkoholischen Lösung beim Ueberschichten mit Äther schöne Krystalle.

---

11) *Trennung von Nickel und Kobalt.*

Kobalt lässt sich von *Nickel* nach Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 128) eben so sicher als durch Quecksilberoxyd auf folgende Art trennen:

Man leitet durch die erkaltete Lösung der mit Blausäure und Kali behandelten Oxyde Chlor, bringt das sich ausscheidende Nickelcyanür durch Kali stets wieder in Lösung und fährt mit dem Chloreinleiten fort, bis die Lösung übersättigt ist. Dann scheidet sich das Nickel als $\dddot{\text{Ni}}$ ab, während Kaliumkobaltcyanid nicht zerlegt wird. Diese Operation darf aber nicht in der Wärme vorgenommen werden, sonst fällt auch $\dddot{\text{Co}}$ und beim Einleiten des Chlors muss zuletzt die Flüssigkeit stark alkalisch sein. —

Das Nickeloxyd ist ganz frei von Kobaltoxyd.

---

12) *Zinnjodür*

scheidet sich nach Dünhaupt (Ann. d. Chem. u. Ph LXXXVI, 374.) in glänzenden gelbrothen Quadratoktaëdern Stanniolstreifen aus, die mit ziemlich concentrirter Jodwa stoffsäure in einem zugeschmolzenen Glasrohr stundenlang Temperatur von 120—150° ausgesetzt waren.

Wird Jodamyl einen Tag lang eben so mit Zinn bei behandelt, so sind die Stanniolstreifen da, wo das Rohr sc erkaltete, mit denselben gelbrothen Krystallen besetzt, da, w langsam erkaltete, finden sich glänzende, schwefelgelbe Pris die beim Herausnehmen gelbroth werden. Es lies sich entscheiden, ob die gelben Krystalle eine dimorphe Var der gelbrothen oder eine andere Verbindung seien.

---

13) *Aethylamin*

erhält man nach Dünhaupt (Ann. d. Chem. u. Ph. LXX 374) am leichtesten wenn man gleiche Volumina von Jodäthyl absoluten Alkohol vermischt, und in das gelind siedende Gem trocknes Ammoniakgas leitet, so dass die sich verflüchtig Flüssigkeit immer wieder zurückfliesst. Die nach dem Erka nochmals mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit wird einige verschlossen stehen gelassen und wenn sie sich nicht mehr Wasser trübt (also völlig in Jodäthylammonium verwandelt im Wasserbade zur Trockne verdampft. Die trockne Masse in einem Destillirapparat mit concentrirter Kalilauge übergo und das daraus durch gelindes Erwärmen entwickelte Aet amingas entweder in Wasser aufgefangen, oder durch eine K röhre in ein mit Eis und Kochsalz unter 0° abgekühltes Ge geleitet, welches man nachher zuschmilzt.

---

14) *Scheelit.*

Unter tafelförmigen Krystallen von molybdänsaurem Blei von Coquimbo (?) bemerkte Chapmann (Phil. Mag. p. 120) lange und gekrümmte Krystalle, die sich als wolfr saure Kalkerde auswiesen, mit einem beträchtlichen Gehalt Bleioxyd. Die Analyse ergab in 100 Th.:

Wolframsäure	59,50
Bleioxyd	33,26
Kalkerde	6,37
	99,13

Dies entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}\dot{P}b\\ \dot{C}a\end{matrix}\right\}\dddot{W}$

Ausgeführt wurde die Analyse folgendermassen: das feingepulverte Mineral wurde mit 5 Th. Soda und 1 Th. Borax geschmolzen, das wolframsaure Alkali mit Wasser ausgezogen, die Wolframsäure nach dem Ausfällen mittelst Salpetersäure in Ammoniak wieder gelöst (wobei eine Spur Kieselsäure zurückblieb) und endlich durch Salpetersäure wieder niedergeschlagen. Aus dem Rückstand der geschmolzenen Masse nach der Behandlung mit Wasser wurde, nachdem derselbe in Salpetersäure gelöst war, das Blei als Schwefelmetall gefällt, dann dieses gelöst und in schwefelsaures Salz verwandelt und der Kalk wurde ebenfalls als schwefelsaurer bestimmt.

---

15) *Absorption des Wassers durch Kalk.*

Versuche über *die Absorption des Wassers durch Kalke* gaben Chapmann (Phil. Mag. VI, No. 37, p. 118) folgendes Resultat, welches die frühern Angaben des Prof. Ansted bestätigt:

a. Kalk von Watfort (spec. Gew. = 2,503) absorbirte 18,76 p. C. Wasser.
b. „ „ Ware (spec. Gew. 2,511) absorbirte 18,68 p. C.
c. „ „ Hügeln über Worthing (spec. Gew. = 2,506) absorbirte 17,91 p. C.
d. „ „ Bletchingly in Surrey (spec. Gew. = 2,49) absorbirte 15,60 p. C.
e. „ „ Tring (spec. Gew. = 2,482) absorbirte 15,12 p. C.
f. „ „ Luton in Bedfordshire (spec. Gew. 2,477) absorbirte 14,94 p. C.

Das Mittel aus diesen Zahlen ist 16,83 p. C. d. h. etwas mehr als $2^1/_2$ Gallonen Wasser auf den Cub.-Fuss oder nahe 215 Mill. Gallonen auf die Qudratmeile von 1 Yard Dicke.

Einige Sorten Kalk und Kalkmergel zerfielen während der Sättigung und ein Kalkmergel aus der Nachbarschaft von East-

bourne in Sussex hatte so starkes Absorptionsvermögen, (486,3 Grm. desselben, die wenig mehr als $^3/_4$ Cub.-Zoll Volu hatten, mit lautem Gezisch in weniger als 10 Minuten zu ei Pulver zerfielen, welches unter dem Mikroskop eine Menge Foraminiferen erkennen liess.

16) Vorschlag zur Schwefelsäurefabrikation.

Gautier (*Compt. rend. XXXVII. 177. 1. Aout 185* empfiehlt Schwefelsäure auf die Weise zu erzeugen, dass m den durch eine kräftige Säule erzeugten Voltaischen Bogen du ein Gemenge von Luft und schwefliger Säure gehen lässt. I Versuch gelingt nur wenn die Leiter aus Platin bestehen, ni aber aus Kupfer oder Kohle.

17) Aldehyd-Ammoniak,

welches braun und schmierig geworden war, destillite Ade holdt (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI, 375) mit Ueb schuss von kaustischem Baryt und erhielt dabei neben Ammoniak eine flüchtige eigenthümlich riechende Substanz, (nicht weiter zu untersuchen war, und im Rückstand blieb am ensaure Baryterde.

Farblose Krystalle von Aldehyd-Ammoniak werden du concentrirte Kalilauge nicht zersetzt.

Literatur.

Repertorium des chemischen Theils der Mineralogie von C. F. Ra melsberg etc. Fünftes Heft. Auch unter dem Titel: Fünftes Supp ment zu dem Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineral von C. F. Rammelsberg, Dr. Prof. etc. Berlin 1853. Verlag C. G. Lüderitz.

Jahresbericht über die Fortschritte der reinen pharmaceutischen technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie von J. Lieb und H. Kopp. Für 1852. Zweites (Schluss) Heft. Ausgegeben 14. September 1853. Giessen, J. Ricker'sche Buchhandlung 1853.

XXXVI.

Ueber die Verbindungen des Glycerins mit den Säuren, und über die Synthese der nähern Bestandtheile der thierischen Fette*).

Von

Berthelot.

(*Compt. rend. XXXVII*, 398.)

Das Glycerin, entdeckt 1779 von Scheele, wurde anfangs als eine gewissen Oelen eigenthümliche und so zu sagen zufällige gummiähnliche Substanz betrachtet. Unsere Kenntnisse über die Natur und die Rolle dieses Körpers verdanken wir Chevreul. In seinen Untersuchungen über die Fette zeigt er, dass eine ganze Classe dieser Körper fähig ist, durch Einwirkung der Alkalien sich unter Aufnahme von Wasser in zwei Körper zu zerlegen, in eine Fettsäure, welche mit dem Alkali verbunden bleibt (Seife) und Glycerin. Nun entsteht die Frage: „ob Stearin, Oleïn, Butyrin etc. aus Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in solchen Verhältnissen gebildet werden, dass eine Portion ihrer Elemente eine fixe oder flüchtige Fettsäure repräsentirt, während die andere plus Wasser das Glycerin darstellt;“ oder „ob Stearin, Oleïn etc. Salze sind, die aus einer wasserfreien fixen oder flüchtigen Fettsäure und wasserfreiem Glycerin bestehen,“ also eine den Aethern ähnliche Constitution besitzen?

*) Vergl. dies. Journ. LVIII, 412.

Eine andere Gruppe der Fette enthält das Cetin, welches durch die Eigenschaft, sich in Margarinsäure, Oleïnsäure und Aethal umzuwandeln, charakterisirt ist. Die Constitution des Cetins giebt zu den nämlichen Hypothesen Veranlassung.

Der zweite Gesichtspunkt wurde inzwischen mehr und mehr entwickelt und fand immer mehr Bestätigung. Dumas und Peligot bestätigten einerseits die Analogie zwischen Aethal und Alkohol, die früher schon Chevreul angegeben hatte; es wurden mit dem Aethal, den Aethern und dem Cetin ähnliche Verbindungen gebildet. Andrerseits hat Pelouze mit dem Glycerin die den Aethersäuren ähnliche Sulfoglycerinsäure und Phosphoglycerinsäure dargestellt, er hat mit Gélis das Butyrin erhalten, „das erste künstlich dargestellte neutrale Fett."

Es ist mir gelungen, diese Resultate zu verallgemeinern und das Glycerin sowohl mit den eigentlich sogenannten Fettsäuren, als auch mit anderen organischen und unorganischen Säuren zu verbinden. Die so dargestellten Körper sind neutral und unfähig, sich mit den Alkalien zu verbinden. Einige sind krystallisirt, andere sind flüssig.

Sie gehören verschiedenen Verbindungsreihen an. Die eine dieser Reihen ist mit den natürlichen neutralen Fetten identisch; eine andere, die zahlreichste, ist den Aethern analog. Uebrigens können alle diese Körper dargestellt werden als Verbindungen von Säure mit Glycerin, minus Wasser.

Alle erzeugen mit Alkalien behandelt langsam die ursprüngliche Säure und Glycerin wieder. Mit concentrirter Salzsäure zersetzen sie sich auf die nämliche Art. Mit Alkohol und Salzsäure erleiden sie eine doppelte Zersetzung und erzeugen Glycerin und einen Aether der mit dem Glycerin verbunden gewesenen Säure. Diese beiden Reactionen haben sie mit den natürlichen Fetten gemein. Ammoniak endlich verwandelt sie in Amide.

In der Hitze zersetzen sie sich und liefern Acrolein, ausgenommen drei, welche flüchtig sind. Jedoch können Stearin, Oleïn, Margarin und Palmitin, in sehr kleiner Menge angewendet, in der Leere destillirt werden, ohne Acrolein zu liefern und sauer zu werden. Dasselbe hat schon Chevreul für die natürlichen Verbindungen angegeben.

Diese verschiedenen Körper wurden durch directe Vereinigung ihrer zwei nähern Bestandtheile, der Säure und des Glycerins erhalten. Die Vereinigung erfolgt, wenn sie in verschlossenen Gefässen einer mehr oder weniger hohen Temperatur ausgesetzt werden. Fast alle bilden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber in sehr kleiner Menge. In gewissen Fällen erhält man sie durch doppelte Zersetzung zwischen den Aethern und Glycerin.

Endlich entstehen sie auch, wenn man Salzsäure auf das Gemenge von Glycerin und Säure einwirken lässt. Man wird die beiden entgegengesetzten Rollen beobachten, welche die Salzsäure spielt: in Wasser gelöst und in grosser Menge angewendet, bewirkt sie die Zersetzung der neutralen Fette in Glycerin und Fettsäure; lässt man sie dagegen als Gas auf ein Gemenge von syrupartigem Glycerin und Säure einwirken, so veranlasst sie die Verbindung dieser beiden Substanzen.

Ich werde diese Körper in drei Gruppen eintheilen: Verbindungen von Glycerin mit den eigentlich sogenannten Fettsäuren (diese Verbindungen sind die Fette, welche sich in der organischen Natur finden); Verbindungen mit verschiedenen organischen Säuren, die man in der organischen Natur nicht findet; Verbindungen mit Mineralsäuren, welche wie die vorstehende Gruppe in der Natur nicht existiren.

I. Verbindungen des Glycerins mit den eigentlich sogenannten fetten Säuren.

A. *Mit fixen Fettsäuren.*

1. *Stearine.* Die Stearinsäure (bei 70° schmelzbar, nach Methode von Chevreul dargestellt) bildet mit Glycerin drei Verbindungen: Monostearin, Distearin und Tetrastearin; die letztere ist mit dem natürlichen Stearin identisch.

Das *Monostearin*

$$\begin{Bmatrix} C_{42}H_{42}O_8 = C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO \\ C_{82}H_{163}O_{15} = C_{70}H_{139}O_7 + 2C_6H_{16}O_6 - 4H_2O \end{Bmatrix}$$

hält man, wenn man gleiche Theile Glycerin und Stearinsäure Stunden lang bis 200° erhitzt. Das Glycerin und die Säure ben getrennt, ohne dass sie sich gegenseitig zu lösen scheinen.

Die erzeugte neutrale Substanz ist ebenfalls unlöslich in Glycerin. Nach dem Erkalten trennt man die auf dem überschüssigen Glycerin schwimmende feste Schicht, schmilzt sie, setzt etwas Aether hinzu, dann gelöschten Kalk, um die nicht verbundene Säure zu trennen, und erhitzt jetzt $^1/_4$ Stunde lang bis 100°. Hierauf erschöpft man mit kochendem Aether (ich habe nachgewiesen, dass dieser Körper unter den genannten Umständen die Stearinsäure vom Kalk nicht trennt). Man erhält so eine weisse, in kaltem Aether sehr wenig lösliche neutrale Substanz, welche in feinen Nadeln mit doppelter Strahlenbrechung krystallisirt. Diese mikroskopischen Nadeln gruppiren sich gewöhnlich zu abgerundeten Körnern.

Das Monostearin schmilzt bei 61° und wird bei 60° wieder fest. In der barometrischen Leere ist es ohne Veränderung flüchtig. An der Luft erhitzt, fängt es an zu verdampfen, dann zersetzt es sich unter Bildung von Acrolein. Es brennt mit weisser, stark leuchtender Flamme.

Mit Bleioxyd bei 100° behandelt verseift es sich in einigen Stunden und bildet wieder Glycerin und bei 70° schmelzende Stearinsäure. Das Gewicht des so regenerirten Glycerins beträgt fast ein Viertel vom Gewichte des Monostearins.

Wird es 106 Stunden bei 100° mit concentrirter Salzsäure in Berührung gelassen, so zersetzt es sich fast genau in Glycerin und Stearinsäure. Mit Alkohol gemengte Essigsäure zersetzt es unter denselben Umständen nicht. Diese verschiedenen Reactionen hat es mit dem natürlichen Stearin gemein.

Man erhält eine ähnliche Verbindung, indem man das Gemenge von syrupartigem Glycerin und Stearinsäure bei 100° mit Chlorwasserstoffgas sättigt; aber die erzeugte Verbindung schmilzt bei 47° und ist mit Chlorhydrin verbunden, was man nicht davon trennen kann.

Das Gemenge von Glycerin und Stearinsäure lieferte, drei Monate lang gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt, Spuren eines neutralen krystallisirbaren Fettes.

Das *Distearin*

$$\left\{\begin{matrix} C_{78}H_{78}O_{12} = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO \\ C_{76}H_{151}O_{11} = C_{70}H_{139}O_7 + C_6H_{16}O_8 - 2H_2O \end{matrix}\right\}$$

wird erhalten, wenn man das Gemenge von gleichen Theilen

Glycerin und Stearinsäure 114 Stunden lang bei 100° erhält. Man reinigt es durch Kalk und Aether, wie das vorhergehende. Es bildet eine neutrale, weisse, körnige Substanz, welche unter dem Mikroskop in schiefen, abgeplatteten Lamellen mit doppelter Strahlenbrechung krystallisirt. Es schmilzt bei 58° und wird bei 55° wieder fest. Erhitzt giebt es Acrolein. Bei 100° mit Bleioxyd behandelt bildet es wieder Glycerin und bei 70° schmelzende Stearinsäure.

Man erhält denselben Körper, wenn man entweder das Gemenge von Glycerin und Stearinsäure 7 Stunden lang bis 275° erhitzt, oder 1 Th. Monostearin mit 3 Th. Stearinsäure bis 270°, oder natürliches Stearin mit überschüssigem Glycerin 24 Stunden lang bis 200° erhitzt.

Das *Tetrastearin*

$$\left\{\begin{matrix} C_{150}H_{148}O_{16} = 4C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO \\ C_{146}H_{282}O_{14} = 2C_{70}H_{139}O_7 + C_6H_{16}O_6 - 6H_2O \end{matrix}\right\}$$

entsteht, wenn man Monostearin mit dem 15—20fachen seines Gewichts Stearinsäure einige Stunden lang bis 270° erhitzt. Es wird Wasser ausgeschieden, welches an dem oberen Theil der Röhre sich verdichtet. Die Verbindung entsteht nicht durch einfache Schmelzung; sie verlangt die Mitwirkung der Zeit. Man reinigt diese Substanz mit Kalk und Aether wie die vorhergehenden.

Das Tetrastearin ist neutral und besitzt die Zusammensetzung des natürlichen Stearins.

2. *Margarine.* Die Margarinsäure (des Menschenfetts) bildet mit Glycerin zwei neutrale Verbindungen, Monomargarin und Tetramargarin.

Das *Monomargarin* ($C_{40}H_{40}O_8 = C_{34}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$) entsteht sowohl bei 200°, als bei 100°. Es bildet sich sogar bei gewöhnlicher Temperatur, aber in sehr kleiner Menge. Die Bildung erfolgt leichter als bei irgend einem andern festen Fett. Es schmilzt bei 56° und wird bei 49° wieder fest. Mit Bleioxyd erzeugt es wieder Glycerin und bei 60° schmelzbare Margarinsäure. Seine Reactionen sind denen des Stearins ähnlich. Nur zersetzt es sich, wenn es mit alkoholhaltiger Essigsäure 106 Stunden lang auf 100° erhitzt wird, zum Theil und bildet Margarinsäureäther und Glycerin, was die Stearine nicht thun.

Das *Tetramargarin* scheint sich zu bilden, wenn man Monomargarin mit überschüssiger Margarinsäure auf 270° erhitzt. Es konnte nicht vollständig rein erhalten werden. Bei der Verseifung bildete es bei 60° schmelzende Margarinsäure und Glycerin.

Man wird bemerken, dass die Stearine, mit einer bei 70° schmelzenden Säure dargestellt, durch Verseifung eine bei 70° schmelzende Säure reproduciren, während die aus bei 60° schmelzender Margarinsäure dargestellten Margarine durch Verseifung eine bei 60° schmelzende Säure wieder erzeugen. Dies bestätigt die Existenz der Stearin- und Margarinsäure als bestimmte und beständige Körper.

3. *Palmitine.* Die Palmitinsäure bildet mit Glycerin drei neutrale Verbindungen, denen ähnlich, welche die Stearinsäure erzeugt, und sie werden unter denselben Umständen erhalten:

Das *Monopalmitin* ($C_{38}H_{38}O_8 = C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$) schmilzt bei 58° und wird bei 45° wieder fest.

Das *Dipalmitin* ($C_{70}H_{70}O_{12} = 2C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$) schmilzt bei 59° und wird bei 51° wieder fest.

Das *Tetrapalmitin* ($C_{134}H_{130}O_{16} = 4C_{32}H_{32}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$) schmilzt bei 60° und wird bei 46° wieder fest. Dies letztere ist mit dem natürlichen Palmitin identisch.

Alle erzeugen mit Bleioxyd Glycerin und bei 61° schmelzende Palmitinsäure. Das Monopalmitin, bei 100° 102 Stunden lang mit Alkohol und Essigsäure behandelt, wird unter Abscheidung von Glycerin zersetzt, eine Eigenschaft, welche es mit dem natürlichen Palmitin theilt.

4. *Oleïne.* Die Oleïnsäure (durch zweimaliges Filtriren der käuflichen Säure bei 0°, Umwandlung in oleïnsauren Baryt und Krystallisiren dieses Salzes aus Alkohol gereinigt) bildet bei 200° ein neutrales *Monoleïn* ($C_{42}H_{40}O_8 = C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$). Dies ist eine ölige Flüssigkeit, welche bei 15° gerinnt. Ihre Dichte ist 0,947. Bleioxyd verseift es sehr langsam und schwierig. Alkohol und Essigsäure zersetzen es leicht bei 100°; diese Eigenschaft theilt es mit dem natürlichen Oleïn.

Dieser Körper bildet sich auch durch doppelte Zersetzung, wenn man ein Gemenge von Oleïnäther, Glycerin und Salzsäure bei 100° erhält. Die Reaction beginnt sogar ohne Mitwirkung der Salzsäure.

Das *Diolein* ($C_{78}H_{74}O_{12} = 2C_{36}H_{34}O_4 - 2HO$) entsteht durch 22 Stunden langes Erhitzen von natürlichem Oleïn mit Glycerin auf 200°. Seine Dichte ist bei 21° 0,921. Bei 15° beginnt es zu krystallisiren.

Man erhält es auch durch Erhitzen von Monoleïn mit Oleïnsäure.

B. *Flüchtige Fettsäuren.*

Die flüchtigen Fettsäuren verbinden sich wie die fixen mit Glycerin unter denselben Bedingungen, und auch auf directem Wege, zu flüssigen, neutralen und riechenden Verbindungen. Diese Flüssigkeiten zersetzen sich durch Alkalien, wässrige Salzsäure und selbst durch Essigsäure oder Wasser in Säuren und Glycerin. Das Gemenge von Alkohol und Salzsäure verwandelt sie in Aether und Glycerin. Alkohol allein in grosser Menge angewendet, genügt um die doppelte Zersetzung einzuleiten, bei 100° in 24 Stunden, oder bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung der Luft.

Man bereitet sie, indem man das Gemenge von Säure und Glycerin erhitzt, nach dem Erkalten mit überschüssigem kohlensauren Kali sättigt, mit Aether schüttelt, im Wasserbade verdampft und in heisser Leere trocknet.

Bleiben Glycerin und eine flüchtige Fettsäure während 3 Monaten bei gewöhnlicher Temperatur mit einander in Berührung, so bildet sich schon eine erhebliche Menge der Verbindung, wenigstens bei der Buttersäure.

Diese Körper entstehen auch durch die Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemenge von Glycerin und Säure, oder selbst von Glycerin und des Aethers der Fettsäure.

I. Valerine. Ich habe erhalten:

1. *Monovalerin* ($C_{16}H_{15}O_8 = C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$) bei 200°, flüssig, neutral, ölartig, riechend, von 1,100 spec. Gew., verändert sich durch Einwirkung von Ammoniak langsam in Valeramid.

2. *Divalerin* ($C_{26}H_{26}O_{12} = 2C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$) flüssig, neutral, ölartig, von unangenehmem Geruch, bittern und aromatischem Geschmack, von 1,059 spec. Gew., gebildet durch Einwirkung von wässriger Säure auf Glycerin bei 275°.

II. Butyrine. Die Buttersäure giebt drei Verbindungen:

1. Das *Monobutyrin* ($C_{14}H_{14}O_8 = C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$) flüssig, neutral, ölartig, riechend, von bitterem und aromatischem Geschmack, 1,088 spec. Gew., gebildet bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 200° in Gegenwart überschüssigen Glycerins. Durch Baryt verseift, liefert es die Hälfte seines Gewichts Buttersäure.

2. Das *Dibutyrin* ($C_{22}H_{22}O_{12} = 2C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$) flüssig, neutral, ölartig, von 1,081 spec. Gew., ohne merkliche Zersetzung bei 300° flüchtig, mischt sich mit Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser, bildet sich bei 270°, oder bei 200° mit wässriger Säure. Durch Verseifung mit Baryt liefert es $^2/_3$ seines Gewichts Buttersäure.

3. *Butyridin* ($C_{14}H_{13}O_7 = C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 3HO$) flüssig, neutral, ölartig, von unangenehmem Geruch, mittlerer Flüssigkeit, 1,084 spec. Gew., bedeutend löslich in einer Lösung von kohlensaurem Natron, bildet sich durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Th. Glycerin mit 4 Th. Buttersäure auf 200°. Mit Ammoniak behandelt, verwandelt es sich in fünf Tagen in Butyramid.

III. Acetine. Die Essigsäure, welche ich hier den Fettsäuren anschliessen zu müssen glaube, erzeugt zwei Verbindungen:

Das Acetin ($C_{10}H_{10}O_8 = C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$) flüssig, neutral, von etwas ätherischem Geruch, 1,20 spec. Gew., bei 100° erhalten; und das *Acetidin* ($C_{10}H_9O_7 = C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 3HO$), flüssig, neutral, riechend, von stechendem Geschmack, mischt sich mit Wasser, ist bei 280° flüchtig und von 1,184 spec. Gewicht. Das Acetidin entsteht unter sehr verschiedenen Umständen, bei 275°, oder bei 200°, in Gegenwart überschüssigen Glycerins oder überschüssiger wässriger oder wasserfreier Säure. Durch Verseifung mit Baryt liefert es Glycerin und die Hälfte seines Gewichts Essigsäure.

II. Verbindungen von Glycerin mit verschiedenen organischen Säuren.

Ich habe das Glycerin mit Benzoësäure, Fettsäure und Kamphersäure verbunden durch die alleinige Einwirkung von Zeit und Wärme.

Das *Benzoycin* ($C_{20}H_{12}O_8 = C_{14}H_6O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$), ein gelblich-weisses, sehr klebriges, fast gar nicht oxydirbares Oel von 1,228 spec. Gew., erhält man bei 200° oder bei 275°; man reinigt es wie das Butyrin. Es fängt schon an sich zu bilden bei 100° oder sogar schon in gewöhnlicher Temperatur; es entsteht auch durch die Einwirkung der Salzsäure auf ein Gemenge von Glycerin und Benzoëäther, oder selbst durch directe Einwirkung bei 100° von einer grossen Menge Glycerin auf Benzoëäther. Alkalien verwandeln es in Benzoësäure und Glycerin, Alkohol und Salzsäure in Benzoëäther und Glycerin, eine Einwirkung, welche schon der Alkohol allein, in grosser Menge angewendet, hervorbringt, bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung der Luft. Endlich wird es durch Ammoniak in Benzamid umgewandelt.

Das *Sebin* ($C_{32}H_{30}O_{16} = C_{20}H_{18}O_8 + 2C_6H_8O_6 - 4HO$) erhält man bei 200°. Es ist ein neutraler Körper, krystallisirbar und durch Bleioxyd wieder zerlegbar in Fettsäure und Glycerin.

Das *Camphorin* ist neutral, klebrig wie dicker Terpenthin, löslich in Aether, durch Bleioxyd wieder zerlegbar in Säure und Glycerin.

III. Verbindungen von Glycerin mit unorganischen Säuren.

Ich habe die Verbindung des Glycerins mit Salzsäure dargestellt, oder das *Chlorhydrin* ($C_6H_7ClO_4 = C_6H_8O_6 + HCl - 2HO$). Dieser Körper entsteht, indem man das etwas erwärmte Glycerin mit Salzsäuregas sättigt und die Lösung 36 Stunden auf 100° erhält. Ohne diese Bedingung erhält man nur Spuren des Produkts. Die Lösung wird dann mit kohlensaurem Natron gesättigt und mit Aether geschüttelt und dieser dann verdampft. Der bei dieser Operation gebliebene Rückstand liefert durch

Destillation bei 227° (fester Punkt) das Chlorhydrin. Es muss noch einmal mit Kalk und Aether behandelt werden. Es ist ein neutrales Oel, von frischem und ätherischem Geruch, von zuckerartigem Geschmack, dann stechend, mischt sich mit Aether und Wasser, hat 1,31 spec. Gew.

Es fällt salpetersaures Silber, wenigstens unmittelbar, nicht. Es brennt mit weisser, grün geränderter Flamme, indem Salzsäure frei wird. Bleioxyd verseift es langsam und schwierig und liefert Quantitäten von Glycerin und Salzsäure, welche fast genau den Aequivalenten dieser Körper proportional sind.

Die Glycerinverbindungen, welche durch Einwirkung von Salzsäure auf das Gemenge von Glycerin und Säure dargestellt sind, enthalten alle gebundenes und so zu sagen damit gepaartes Chlorhydrin. Es kann nicht vollständig davon getrennt werden. Es entsteht auch, aber nur in Spuren, durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf die neutralen Fette.

XXXVII.

Ueber das Fuselöl aus Mais und Roggen.

Von

Ch. Wetherill.

(Chem. Gaz. 1853, Aug. No. 259. p. 281.)

Das zur Untersuchung gewählte Fuselöl, welches bei der Rectification von Weingeist theils aus Roggen, theils aus Mais erhalten war, reagirte neutral, war klar und farblos und von starkem Fuselgeruch. Durch Behandlung mit Wasser verlor es nur wenig an Volum und das Wasser enthielt Alkohol. Mit einem Platindraht destillirt stieg der Siedepunkt von 92° C. bis 226° und zuletzt blieb in der Retorte ein wenig dunkel gefärbtes Oel. Anfangs ging Wasser mit Oel über, dann Oel allein.

Folgendes waren die Verhältnisse einer ersten fractionirten Destillation:

Siedepunkt.		
92°— 99°	(zwei Schichten)	4½ Unzen
99 —109	(„ „)	4½ „
109 —121		3¼ „
121 —130		4½ „
130 —134		16 „
134 —136		4½ „
136 —137		4½ „
137 —147		1¾ „
147 —168		2 „
168 —200	(gelblich)	½ „
200 —226	(gelblich)	½ „

Bei Zusatz einer alkoholischen Kalilösung zu den Destillaonsprodukten färbten sich diese hellgelb und intensiver, je iher der Siedepunkt derselben war. Die alkalischen Flüsgkeiten von verschiedenen Destillationen des Fuselöls theils mit ässriger, theils mit alkoholischer Lösung von Kali wurden vernigt und auf die darin enthaltenen Säuren untersucht.

Nachdem durch Abdampfen zur Trockne der Alkohol entrnt war, wurde die wässrige Lösung der Kalisalze mit verünnter Schwefelsäure destillirt. Das saure Destillat, auf welchem ropfen eines dunkeln sauren Oels schwammen, hatte einen eienthümlichen ranzigen Geruch, es enthielt Ameisensäure, Essigiure und flüchtige fette Säuren, die zuerst an Natron, dann an ilberoxyd gebunden wurden. Die geringe Menge gestattete icht für jedes Salz genaue Analysen, jedoch ergaben einige uantitative Versuche für das eine Silbersalz die Zusammenetzung des caprylsauren, für ein anderes die Zusammensetzung es capronsauren. Die Analyse der gemischten Barytsalze, die egen ihrer geringen Menge sich nicht von einander trennen essen, deutete auf die Anwesenheit der Oenanthylsäure, Capryliure und Caprinsäure hin.

Der Theil des Fuselöls, von welchem die fetten Säuren gerennt waren, wurde mit Wasser gewaschen und der fractionirten Destillation unterworfen, um die vorhandenen Alkohole aufzuinden. Die zwischen 81°—110°, 110°—132° und 132°—136°

übergegangenen Flüssigkeiten wurden über Chlorcalcium entwässert und dann vier Mal rectificirt, wobei folgende Punkte des Thermometers beobachtet wurden: 81°, 84°, 90°, 100°, 110°, 120°, 129°, 132°, 136° C. Bei der vierten Rectification blieb das Thermometer länger auf 81°—84°, als auf einem andern Zwischenstadium, stehen. Das bei 81°—84° Uebergegangene hatte bei der Rectification 81° Siedepunkt und 0,8194 spec. Gew. bei 19°, es war demnach Alkohol, nur ein wenig durch fremde Substanzen verunreinigt.

Da das zwischen 120—129° Uebergegangene nach dem bereits Erwähnten am meisten betrug, so wurde damit die schwefelsaure Verbindung dargestellt. ¾ Unzen wurden mit Vitriolöl gemischt und einige Stunden stehen gelassen. Es bildeten sich zwei Schichten, von denen die obere gelblich-grüne durch Zusatz von Wasser sich so verminderte, dass man sie nicht untersuchen konnte. Das mit der schwefelsauren Verbindung dargestellte Barytsalz lieferte dünne rhombische Platten, die 49,6 p. C. schwefelsauren Baryt hinterliessen, also amylschwefelsaurer Baryt waren.

Die aus dem Destillate zwischen 81°—119° durch Wasser abgeschiedenen Oele wurden ebenfalls mit Schwefelsäure behandelt und die Barytsalze dargestellt, und zwar nachdem sie zuvor in zwei Theile vom Siedepunkte zwischen 106—110° und über 110° getrennt waren. Indessen liess sich aus den Analysen der Barytsalze, die mit Kalk verunreinigt waren, kein bestimmter Schluss machen.

Der Butylalkohol fand sich in den untersuchten Fuselölen nicht. —

XXXVIII.
Ueber den Propylalkohol.

Von
Chancel.)*

(Compt. rend. XXXVII. 410.)

Die Beobachtung **Balard's** in seiner Arbeit über die Rückinde der Destillation des Tresterbranntweins, dass diese Prokte grösstentheils aus Valerylalkohol bestehen, veranlasste mich der Vermuthung, dass sich auch die andern homologen Alhole darin finden könnten. Ich habe mich nicht getäuscht. mir bedeutende Menge dieser Rückstände zu Gebote standen, be ich insbesondere die flüchtigsten Partien untersucht und ien neuen Alkohol daraus dargestellt, den *Propylalkohol*, lcher sich zwischen den gewöhnlichen Alkohol und den Butylkohol stellt.

Man erhält den Propylalkohol, indem man die ersten Pornen dieser Destillationsrückstände in mehreren Abtheilungen ctificirt und nach einer Methode reinigt, die ich später behreiben werde. Nachdem man das Produkt mit kohlensaurem ili, um es zum grössten Theil zu entwässern, geschüttelt hat, sst man es 24 Stunden lang über geschmolzenem Kalihydrat ehen und destillirt es über demselben.

Das *Tritylhydrat* (so nenne ich diesen Alkohol) enthält:

$$C_3H_8O = \left\{ \begin{matrix} C_3H_7 \\ H \end{matrix} \right\} O;$$

s bildet eine ganz durchsichtige Flüssigkeit, die leichter ist als Vasser und einen berauschenden Fruchtgeruch besitzt. Es ist ehr löslich in Wasser, doch nicht in jedem Verhältniss, siedet

*) Dieselbe Verbindung ist von **Gregory** (Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVII, 127) beschrieben worden. Der Propylalkohol siedet nach ihm ei 96,5°, hat einen nicht unangenehmen Weingeruch, bildet mit Schwelsäure eine gepaarte Verbindung, deren Kalisalz in langen Nadeln rystallisirt, mischt sich nicht mit Wasser in allen Verhältnissen, hat 2,02 berechnet 2,06) Dampfdichte und bildet mit Buttersäure einen Aether om reinsten Ananasgeruch. D. Red.

bei 96°. Die Dampfdichte wurde gefunden zu 2,02 = 2 Vol. für die angegebene Formel. Es verbindet sich mit Schwefelsäure.

Die *Trityl-Schwefelsäure* erhält man im Zustande des Kalisalzes, wenn man das Gemenge von Schwefelsäure und Tritylhydrat mit kohlensaurem Kali sättigt und mit Wasser verdünnt; man verdampft im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in kochendem absoluten Alkohol, welcher das tritylschwefelsaure Kali auflöst. Dieses enthält:

$$C_3H_7KSO_3 = \left\{ \begin{matrix} C_3H_7 \\ K \end{matrix} \right\} O, SO_3.$$

Es setzt sich beim Erkalten in feinen, in Wasser ausserordentlich löslichen und wasserfreien Nadeln ab.

Die *Trityl-Schwefelkohlensäure* wird auch als Kalisalz erhalten, wenn man kaustisches Kali in Tritylhydrat löst und zu der Lösung Schwefelkohlenstoff hinzufügt. Dies Salz setzt sich in sehr feinen Nadeln ab.

Das Tritylhydrat verbindet sich auch mit andern Säuren und bildet zusammengesetzte Aether; ich werde jedoch diese verschiedenen Verbindungen erst in einer später zu veröffentlichenden ausgedehnten Arbeit beschreiben. Uebrigens sind die chemischen Verhältnisse des neuen Alkohols schon bestimmt und die Eigenschaften, so wie die Bildungsweise seiner Derivate sind leicht vorauszusehen.

Wahrscheinlich ist dieser Alkohol nicht der einzige, welcher den Amylalkohol in den Trester-Oelen begleitet.

Im Folgenden wünsche ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die angeführten Gleichungen zu lenken, welche von der Bildung der verschiedenen Alkohole durch Zersetzung des Zuckers oder der Glucose unter dem Einflusse von Fermenten ziemlich gut Rechenschaft geben:

$$2C_6H_{12}O_6 = 4CO_2 + 4C_2H_6O, \text{ Aethylhydrat.}$$

$$= 4CO_2 + \left\{ \begin{array}{ll} C_2H_6\,O, & \text{Aethylhydrat.} \\ 2C_3H_8\,O, & \text{Tritylhydrat,} \\ H_2\,O, & \end{array} \right.$$

$$= 4CO_2 + \left\{ \begin{array}{ll} 2C_4H_{10}O, & \text{Tetrylhydrat,} \\ 2H_2\,O, & \end{array} \right.$$

$$= 4CO_2 + \left\{ \begin{array}{ll} C_3H_8\,O, & \text{Tritylhydrat,} \\ C_5H_{12}O, & \text{Amylhydrat,} \\ 2H_2\,O & \end{array} \right.$$

Man bemerkt in den vorstehenden Gleichungen eine vollkommene Symetrie, wenn gewöhnlicher Alkohol oder seine Homologen bei der Gährung des Zuckers entstehen. Die letzte Gleichung scheint zu beweissen, dass die Bildung von Amylhydrat nothwendig von der Bildung des neuen Alkohols begleitet ist.

XXXIX.
Ueber den Caprylalkohol.

Von

W. Moschnin.

(Ann. d. Chem. u. Pharm LXXXVII, 111.)

Wenn käufliches Ricinusöl oder Ricinölsäure mit dem halben Gewicht festen Natronhydrats gelinde erwärmt wird, so bläht sich die Masse auf und es destillirt eine Flüssigkeit über, die sich in der Ruhe in zwei Schichten trennt. Die obere ölige Schicht, für sich rectificirt, beginnt bei 80° zu kochen, giebt bei 100° Wasser, und bei 178° destillirt eine ölartige wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem Geruch und allen Eigenschaften des Caprylalkohols über. Diese, mehrmals rectificirt, hat den constanten Siedepunkt von 178° und besteht in 100 Th. aus:

				Berechnet.	
C	73,45	73,85	73,61	73,84	
H	13,73	13,76	13,92	13,84	nach $C_{16}H_{18}O_2$
O	12,12	12,39	12,47	12,32	

Also ist sie Caprylalkohol, wie überdies die Analyse des Barytsalzes der mit dem Alkohol dargestellten gepaarten Schwefelsäure darthat. Diese Verbindung erhält man am besten durch Mischung von 2 Th. des Alkohols mit 1 Th. englischer Schwefelsäure in niedriger Temperatur. Das Barytsalz ist sehr löslich in Wasser und zersetzt sich leicht beim Kochen, es scheidet sich in biegsamen, perlmutterglänzenden Krystallen von bitterem Geschmack aus, die bei längerem Stehen im luftleeren Raum roth werden und einen zum Husten reizenden Dampf ausstossen.

Sie verlieren Wasser und zersetzen sich bei 100° unter Schwärzung, angezündet brennen sie mit heller Flamme. Sie bestehen aus $C_{16}H_{17}O\ddot{\bar{S}} + \dot{B}a\ddot{\bar{S}} + 2\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 18 p. C. (gefunden 18,5).

Das Kalksalz der Capryloxydschwefelsäure krystallisirt in weissen Tafeln und schmeckt bitter. Mit Bleioxyd liefert die Säure zwei Verbindungen, die wahrscheinlich 1 und 2 At. Bleioxyd enthalten.

Bromcapryl, durch Behandlung des mit Brom versetzten Caprylalkohols mit Phosphor dargestellt, ist schwerer als Wasser, unlöslich darin, benetzt nicht das Glas, zersetzt sich mit Kali in Caprylalkohol und Bromkalium, lässt sich aber nicht unzerlegt destilliren.

XL.

Versuche zur Begründung des ihm patentirten Verfahrens, anlangend die Beseitigung des Verlustes an Zucker bei der Scheidung des Rübensaftes etc.

vom

Medicinalrathe *Michaëlis* in Magdeburg.

(Fortsetzung von Bd. LVI, 435—457.)

Zur Beantwortung dieser Frage wurden 5 Rüben zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei 14° C. 1,0644 spec. Gewicht und polarisirte nach Mitscherlich's Verfahren in dem Apparate

von Soleil 52,1 p. C. = 13,33 p. C. Zucker;
Mitscherlich 20,65 „ „ = 13,40 „ „ „

1,200 Grm. Saft,
4,2 „ Chlorcalcium,
4,8 „ Aetzkalk

wurden durch Aufkochen geschieden. Nach dem Erkalten wurde das Gewicht der Masse durch Wasser auf 1,209 Grm. hergestellt

und nun filtrirt. 970 Grm. des Filtrats wurden mit Kohlensäure übersetzt, aufgekocht, nach dem Erkalten auf 970 Grm. gebracht filtrirt.

793 Grm. der filtrirten Flüssigkeit wurden mit 79,3 Grm. feiner Knochenkohle gemengt filtrirt. Das Filtrat hatte bei 14° C. 1,06145 spec. Gew. und polarisirte nach

Soleil 51 p. C. = 13,3 p. C. Zucker,
Mitscherlich 20,5 „ „ = 13,37 „ „ „

Der durch die Behandlung mit Kohlensäure gewonnene, kohlensaure Kalk wurde auf dem Filter ausgewaschen und in concentrirtem Essig gelöst. Die Lösung hatte eine dunkelbraune Farbe und gab mit Bleizucker versetzt nach einiger Zeit einen schwärzlichen Niederschlag, der gesammelt und getrocknet 0,604 Grm. wog. Die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit wurde noch stark mit Bleizucker versetzt und hierauf durch überschüssig hinzugesetztes Ammoniak gefällt. Der Niederschlag war gelblich weiss, wurde auf dem Filter gesammelt und getrocknet. Er wog 3,134 Grm. und hatte eine pomeranzengelbe Farbe. Auf die Zusammensetzung beider Niederschläge will ich im Verlaufe der Beschreibung meiner Versuche zurückkommen und hier nur bemerken, dass ich mich durch ihre Zusammensetzung für hinlänglich berechtigt hielt auf die Anwendung des Chlorcalciums in der Rübenzucker-Fabrikation Patente zu nehmen. Herr Commerzienrath Hecker ersuchte mich, die Anwendung des mir patentirten Mittels im Grossen in seiner Fabrik zu Stassfurth noch in der Campagne $18^{50}/_{51}$ versuchen zu dürfen. Er erhielt bei der Anwendung desselben so günstige Resultate, dass er sich von meinem Verfahren den besten Erfolg versprach. Diese Hoffnung bewährte sich Herrn p. p. Hecker beim Anfange der Campagne $18^{51}/_{52}$ nicht; es ergab sich ihm vielmehr, dass die letzten Produkte nicht krystallisiren wollten. Um die Ursache dieser Erscheinung aufzusuchen, hielt ich eine Fortsetzung meiner Versuche über die Bestandtheile des Saftes der Runkelrübe und namentlich die Ermittelung der Eigenschaften derjenigen Bestandtheile für zweckmässig, die bis jetzt noch nicht Gegenstand einer chemischen Prüfung gewesen waren. Bevor ich mich jedoch zu diesen Versuchen wandte, schien es mir wünschenswerth, auf einem anderen Wege als durch Lichtpolarisation zu

zeigen, dass der Zucker bei Erwärmung in einer Aetzkali enthaltenden Flüssigkeit Veränderung erleide.

Hierzu schien mir die in Mitscherlich's Chemie, vierte Auflage Band I. S. 367 beschriebene Trommer'sche *Kupferprobe* geeignet.

12 Grm. Zucker wurden in 86 Grm. Wasser gelöst und zu dieser Auflösung 2 Grm. Kalilauge gegeben, die 1 Grm. Kali enthielten. Die Mischung wurde bis 75° R. erwärmt, mit Kohlensäure übersetzt, wieder bis 75° R. erwärmt, hierauf durch Wasserzusatz auf 100 Grm. Gewicht gebracht und nun der Trommer'schen Kupferprobe unterworfen, indem in ein Reagirglas etwas der Auflösung gegeben, mit neun Tropfen Kalilauge und drei Tropfen schwefelsaurem Kupfer versetzt und demnächst zum allmählichen Erwärmen auf ein Drahtnetz in eine Schaale mit Wasser gestellt wurde.

Bei 75° R. fand die Ausscheidung von Kupferoxydul statt.

Wäre die Flüssigkeit eine unveränderte Auflösung von Zucker und Wasser gewesen, so würde die Ausscheidung von Kupferoxydul erst bei 80° R. eingetreten sein. Dieser Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, dass die kalihaltige Zuckerauflösung sowohl vor, als nach der Neutralisation mit Kohlensäure aufgekocht wurde. Auch bei dieser Flüssigkeit trat bei der Kupferprobe, wie bei der ersten Zuckerlösung, die Ausscheidung von Kupferoxydul bei 73° R. ein.

Die angestellten Versuche bewiesen, dass allerdings der Zucker, wenn er in einer Aetzkali enthaltenden Flüssigkeit bis 75 oder 80° R. erwärmt wird und wenn man demnächst die alkalische Flüssigkeit zur Neutralisation des Kali mit Kohlensäure behandelt, nicht in Frucht- oder Stärke-Zucker verwandelt werde, wohl aber eine Veränderung erleide, die ihn leichter zerstörbar mache.

Nähere Betrachtung der Bestandtheile des Rübensaftes.

Schon im Jahre 1846 erkannte ich, dass zu einer Ermittellung der Bestandtheile des Rübensaftes die Fällung desselben mit Bleiessig am leichtesten zu einem Resultate führe und verdanke ich diesem Wege das Auffinden der von mir angegebenen und noch anzugebenden Bestandtheile des Rübensaftes

Wir wollen uns jetzt zur Gewinnung dieser Bestandtheile und ihrem chemischen Verhalten wenden.

A. Bestandtheile des Rübensaftes, die durch Bleiessig nicht gefällt werden.

In der Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man Rübensaft mit $^1/_8$ seines Volumens Bleiessig vermischt und die Flüssigkeit filtrirt, habe ich von den angegebenen organischen Bestandtheilen des Rübensaftes das Pectas und den Extractivstoff aufgefunden. Ausserdem enthält diese Flüssigkeit die Basen des Rübensaftes, Chlor, Kieselerde und in geringer Menge Phosphorsäure, Citronensäure und Rübensäure (eine eigenthümliche Säure).

1. Das Pectas.

In der Campagne $18^{47}/_{48}$ fällte ich 750 Grm. Rübensaft mit Bleiessig, trennte die Flüssigkeit vom Niederschlage durch ein Filter, zerlegte sie durch Hydrothionsäure, filtrirte, verdampfte das Filtrat im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz, wobei es eine gelbliche Färbung annahm und versetzte die syrupsdicke Flüssigkeit mit absolutem Alkohol, bis sich ein Niederschlag bildete. Der gebildete Niederschlag wurde gesammelt und getrocknet; er wog 0,52 Grm., hatte eine weisse Farbe, löste sich jedoch zu einer bräunlichen Flüssigkeit in Wasser.

Derselbe Versuch wurde in der Campagne $18^{48}/_{49}$ mit 1000 Grm. Rübensaft mit demselben Erfolge wiederholt. Ich hielt diesen Niederschlag für eine eigenthümliche Substanz und stellte den letzteren Niederschlag wohl verwahrt zur Seite.

Als Fremy seine Abhandlung über das Reifen der Früchte bekannt machte, hielt ich die gewonnene Substanz, ungeachtet ihrer Löslichkeit in Wasser, für Pectas und führte das Pectas als Bestandtheil des Rübensaftes auf.

Zur nähern Ermittelung der Eigenschaften dieses Niederschlages mischte ich in der Campagne $18^{51}/_{52}$ 9 Quart Rübensaft mit 1 Quart Bleiessig und verfuhr mit diesem Gemenge, wie in den frühern Versuchen. Ich erhielt ein von den früheren Versuchen abweichendes Resultat; denn als ich die verdampfte braune Flüssigkeit mit absolutem Alkohol mischte, wurde wohl das Gemisch durch einen weissen Niederschlag milchig, es

sammelte sich aber gleichzeitig am Boden des Gefässes ein brauner Syrup, welcher den weissen Niederschlag in sich aufnahm.

Die alkoholische Flüssigkeit wurde abgegossen, das Gefällte wieder in Wasser gelöst, wiederum mit Alkohol gefällt und durch Abgiessen der milchigen Flüssigkeit vom braunen Syrup ein Theil des weissen Niederschlages vom braunen Syrup abgesondert erhalten.

Die Quantität des auf diese Weise erhaltenen weissen Niederschlages war nur gering. Eine Untersuchung desselben zeigte, dass er aus Salzen und zwar grösstentheils aus Kalksalzen bestand, während der braune Syrup auch aus Salzen zusammengesetzt war, aber hauptsächlich aus alkalischen Salzen.

Als ich mich nun zur nähern Untersuchung der als Pectas zurückgestellten Substanz wandte, fand ich, dass auch sie aus Salzen und zwar grösstentheils aus Kalksalzen bestand.

900 C.-C. Rübensaft
100 C.-C. Bleiessig

wurden vermischt filtrirt. Aus dieser Flüssigkeit wurde durch schwefelsaures Natron das Blei gefällt und die Flüssigkeit filtrirt.

100 Grm. dieser Flüssigkeit wurden im Wasserbade bis zur Hälfte verdampft, dann mit Wasser wieder auf das Gewicht von 100 Grm. gebracht. Die Flüssigkeit war gelblich; sie wurde mit absolutem Alkohol gefällt und dadurch eine nicht unbeträchtliche Menge eines gelblichen Niederschlages erhalten, der grösstentheils aus Kalksalzen bestand, aber auch Blei enthielt.

Andere 100 Grm. obigen Rübensaftes wurden sofort in demselben Verhältniss, wie die vorstehenden 200 Grm. mit Alkohol versetzt, sie gaben, gegen den vorstehenden Versuch gehalten, eine geringere Menge eines weissen Niederschlages aus Salzen mit denselben Basen.

Da in dem untersuchten Rübensafte offenbar durch's Verdampfen eine Veränderung eingetreten war, wie dies aus der veränderten Farbe des Saftes und seiner grösseren Fällbarkeit durch Alkohol hervorging, so wurde noch folgender Versuch angestellt:

900 C.-C. Rübensaft und
100 C.-C. Bleiessig

wurden gemischt filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde durch

Hydrothionsäure gefällt, wieder filtrirt und in zwei gleiche Theile getheilt, von denen der eine mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht wurde. Von jeder dieser Flüssigkeiten wurden 100 C.-C. mit dem vierfachen Volumen absoluten Alkohols gemischt, ohne dass eine Fällung eintrat. Beide Gemische unterschieden sich jedoch dadurch von einander, dass das Ammoniak enthaltende nach kurzer Zeit gelblich wurde.

Nach 2 Stunden wurden zu jeder Mischung noch 200 C.-C. absoluter Alkohol gesetzt, ohne dass ein Niederschlag entstand. Ein Niederschlag von weisser Farbe kam vielmehr in jedem Gemisch erst zum Vorschein, als auf jede der zur Fällung verwendeten 100 C.-C. Saft 1000 C.-C. absoluter Alkohol verwendet worden waren.

Beide Niederschläge waren Kalksalze von weisser Farbe.

Das Pectas ist hiernach in einem mit Blei gefällten Rübensafte nicht vorhanden, und ich bitte, das Pectas unter den früher von mir angegebenen Bestandtheilen des Rübensaftes auszustreichen.

2. Der Extractivstoff.

Zur Kenntniss der Bestandtheile der durch Fällung mit Bleiessig aus Rübensaft erhaltenen Flüssigkeit musste mir das Sonnenschein'sche Reagens auf Ammoniak höchst willkommen sein. Darum bin ich so schleunig bemüht gewesen, es zur Ermittelung von Ammoniak im Rübensafte anzuwenden. Denn wenn auch die Versuche von Hochstedter für die Abwesenheit von Ammoniak sprechen, so schien mir die Bestätigung der Abwesenheit des Ammoniaks im Rübensafte auf einem andern Wege, als auf dem von Hochstedter eingeschlagenen, wünschenswerth.

Das Resultat meiner Versuche ist den Lesern dieser Zeitschrift bekannt. Durch das Sonnenschein'sche Reagens wird die Abwesenheit des Ammoniak bestätigt.

Die Angabe in der letzten Veröffentlichung meiner Versuche mit dem Sonnenschein'schen Reagens, dass ein mit Bleiessig gefällter und mit schwefelsaurem Natron vom Blei befreiter Rübensaft beim Kochen Ammoniak entwickele, will ich jedoch hier noch vervollständigen. Denn, da Hochstedter in einem mit Kalkmilch bis zum Kochen erhitzten Rübensaft nur eine un-

bedeutende Quantität von Ammoniak aufgefunden hat, so habe ich noch folgende Versuche angestellt:

297 C.-C. Rübensaft und
33 C.-C. Bleiessig

wurden gemischt und filtrirt. Der Saft war sauer gewesen, war aber nach Zusatz des Bleiessig vollkommen neutral.

200 C.-C. des Filtrats wurden in einer Glasretorte aus dem Wasserbade bei 70° R. destillirt bis 40 C.-C. Flüssigkeit übergegangen waren.

Diese 40 C.-C. destillirten Rübensaftes reagirten nicht gegen Pflanzenfarben, sie hatten einen eigenthümlichen Geruch (ätherisches Oel?), wurden mit Salzsäure sauer gemacht und mit Natrium-Platinchlorid im Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen und hinterliess hierbei nur

0,006 Grm. Ammonium-Platinchlorid.

Der in der Retorte von der Destillation des Rübensaftes im Wasserbade verbliebene Rückstand hatte eine bräunlich-gelbe Farbe angenommen. Er wurde noch ferner einer Destillation unterworfen, bei der der Saft durch eine Spirituslampe in's Sieden versetzt und erhalten wurde.

Als 40 C.-C. Flüssigkeit überdestillirt waren, wurde die Destillation beendet. Die Farbe der Flüssigkeit in der Retorte war noch dunkler geworden, als nach der ersten Destillation. Das Ueberdestillirte, das ebenfalls weder sauer noch alkalisch reagirte, wurde derselben Prüfung, wie das frühere Destillat auf Ammoniak unterworfen. Hierbei wurden 0,024 Grm. Platinsalmiak gewonnen.

Dem Rückstande in der Retorte wurden jetzt 8 Grm. Aetzkali hinzugefügt und die Destillation über der Spirituslampe fortgesetzt, bis abermals 40 C.-C. Flüssigkeit überdestillirt waren. Diese Flüssigkeit reagirte alkalisch, hatte einen schwachen, andern, eigenthümlichen Geruch, als die früheren Destillate, und gab 0,187 Grm. Platinsalmiak.

700 C.-C. Rübensaft von 1,0517 specifischem Gewichte und 77,7 C.-C. Bleiessig wurden gemischt und filtrirt.

533,3 C.-C. der filtrirten Flüssigkeit = 480 C.-C. Saft = 504,816 Grm. Rübensaft wurden mit 20 Grm. frisch geglühtem Kalk und 40 Grm. frisch geglühtem Aetzkali versetzt aus einer

Retorte destillirt, deren Vorlage mit einer Flasche, an deren Boden sich Salzsäure befand, in Verbindung war. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis der Inhalt der Retorte zu einer dicken Masse wurde.

Anfänglich entwickelte sich viel Ammoniak, dann weniger, zuletzt aber nahm die Entwicklung des Ammoniak sehr stark zu, wobei eine gelbliche Flüssigkeit destillirte und der im vorigen Versuche bemerkte Geruch (nach Propylamin?) stärker als dort zum Vorschein kam.

Das Destillat wurde mit der vorgeschlagenen Salzsäure zusammengegossen, wodurch die Flüssigkeit stark sauer wurde. Diese Flüssigkeit wurde durchs Verdampfen concentrirt. Es schied sich eine schwarzbraune Substanz aus. Die concentrirte Flüssigkeit wurde filtrirt und das Filter stark ausgesüsst. Die so gewonnene Flüssigkeit wurde mit Chlorplatin versetzt, im Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft und mit Alkohol ausgezogen. Es blieben 5,332 Grm. Platinverbindungen zurück, welche, da bei der angegebenen Destillation ein Uebersprützen nicht ganz zu vermeiden gewesen war, aus Ammonium- und Kaliumplatinchlorid bestehen mussten. Die 5,332 Grm. Platinverbindungen gaben beim Glühen 2,479 Grm. Rückstand, aus dem durch Auslaugen mit Wasser 0,131 Grm. Chlorkalium erhalten wurden, wonach der geglühte Rückstand 2,348 Grm. Platin enthielt, und die erhaltenen

5,332 Grm. Platinverbindungen aus
0,429 „ Kaliumplatinchlorid und
4,903 „ Platinsalmiak

bestanden, welche letztere 0,037 Grm. Ammoniak entsprechen, wonach aus 1000 Theilen Saft 0,073 Th. Ammoniak hätten erhalten werden können. Ausser diesem Ammoniak wäre aber aus dem in der Retorte befindlichen Rückstande noch eine beträchtliche Menge Ammoniak zu erhalten gewesen.

Hiernach ist unter Extractivstoff der Runkelrübe eine organische Substanz zu verstehen, die nicht durch Bleiessig gefällt wird, daher bei der Fällung des Rübensaftes mit Bleiessig im Rübensafte zurückbleibt, beim Verdampfen dieses Saftes in erhöhter Temperatur Veränderungen erleidet, dabei Ammoniak, wenn auch nur wenig, ausgiebt, letzteres aber beim Sieden der Flüssigkeit unter einem Zusatz von Kali reichlicher entwickelt.

Diese Substanz gesondert darzustellen, kenne ich kein Mittel, wir wollen also ihre Eigenschaften, und da unter diesen, wie bei allen im Rübensafte enthaltenen Substanzen, ihr Verhalten in der Kupferprobe Behufs Bestimmung der Quantität des Zuckers im Rübensafte und ihr Verhalten zu alkalischen Substanzen in Beziehung auf die Fabrikation des Zuckers von Interesse ist, vorzüglich ihr Verhalten in der Kupferprobe und zu Kali, Kali und Kalk und Kalk für sich allein durch Versuche mit dem durch Blei gefällten Rübensafte zu ermitteln suchen.

Verhalten des Extractivstoffes in der Kupferprobe zu Kali, Kali und Kalk, und Kalk.

600 Grm. mit Bleiessig gefällter Rübensaft wurden mit schwefelsaurem Natron gefällt, filtrirt. Etwas dieser Flüssigkeit wurde der Trommer'schen Kupferprobe unterworfen. Es entstand eine blaue Flüssigkeit, aus der sich bei 50° R. Kupferoxydul ausschied. 100 Grm. jenes Rübensaftes wurden mit 2 Grm. Aetzkalilauge, die 1 Grm. Aetzkali enthielten, versetzt und diese Flüssigkeit bis 75° R. erwärmt. Die Flüssigkeit war gelblich geworden. Bei der Kupferprobe zeigte sich erst bei 68° R. Ausscheidung von Kupferoxydul.

100 Grm. desselben Rübensaftes, mit demselben Zusatze von Kali, wurden aufgekocht. Der Saft war etwas dunkler, als im vorigen Versuche und zeigte bei der Kupferprobe erst bei 73° R. eine Ausscheidung von Kupferoxydul.

100 Grm. desselben Rübensaftes wurden, mit 1 Grm. Kali und 1 Grm. Kalk gemischt, bis 75° R. erwärmt. Die Flüssigkeit wurde filtrirt. Es blieb Gyps auf dem Filter. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure gefällt, aufgekocht, filtrirt und der kohlensaure Kalk gut ausgewaschen.

Der ausgewaschene kohlensaure Kalk wurde in concentrirtem Essig gelöst. Bleizucker brachte in dieser Lösung keinen Niederschlag hervor, durch Uebersetzen der stark mit Bleizucker versetzten Flüssigkeit mit Ammoniak erfolgte ein Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser angerührt und mit Hydrothionsäure zerlegt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit lieferte beim Verdampfen im Wasserbade einen braunen Rückstand, von dem Alkohol nur sehr wenig aufnahm. Im Wasser löste er sich leicht, die Auf-

lösung war bräunlich, durch Zusatz von Kalilauge wurde die Auflösung dunkler, nach Zusatz von Kupfer blieb die Farbe bräunlich. Die mit Kali und Kupfer versetzte Flüssigkeit liess beim Erwärmen im Wasserbade, selbst beim Sieden des Wassers, die Ausscheidung von Kupferoxydul nicht bemerken.

100 Grm. desselben Rübensaftes wurden mit 1 Grm. Kali und 1 Grm. Kalk aufgekocht und ferner wie die vorige Flüssigkeit behandelt. Die Resultate waren dieselben.

1400 C.-C. Rübensaft wurden mit 155,5 C.-C. Bleiessig vermischt, filtrirt. Der Saft war sauer gewesen, hatte aber durch den Bleiessig seine sauren Eigenschaften verloren und reagirte vollkommen neutral.

5 Grm. des filtrirten Saftes wurden mit 9 Tropfen Kalilauge und 3 Tropfen einer Auflösung von essigsaurem Kupfer versetzt. Die Flüssigkeit war blau, wurde bei 45° R. lichter und schied bei 50° R. Kupferoxydul aus.

Der Rest der Flüssigkeit wurde mit Hydrothionsäure zerlegt, filtrirt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit wog 1200 Grm.

600 Grm. dieser Flüssigkeit wurden, nachdem sie mit Kalk alkalisch gemacht worden waren, mit 3 Grm. Aetzkalk versetzt, eine Weile stark geschüttelt, dann filtrirt.

Die so gebildete Flüssigkeit war fast wasserhell und wurde in 2 gleiche Theile getheilt.

1ster Theil des kalkhaltigen Saftes.

Dieser Theil des Saftes wurde in einem Glaskolben bis 75° R. erwärmt. Die Flüssigkeit war klar geblieben und hatte nur eine gelbliche Farbe angenommen. Sie wurde mit Kohlensäure übersetzt, hierauf wieder bis 75° R. erwärmt und filtrirt.

5 Grm. des Filtrats wurden mit 3 Tropfen einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer versetzt, und da sich ein Niederschlag von Schwefelkupfer bildete, noch 1 Tropfen der Auflösung von schwefelsaurem Kupfer hinzugesetzt und filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit 9 Tropfen Kalilauge vermischt, wodurch sie eine schöne, blaue Farbe annahm. Im Wasserbade zeigte sich erst beim Sieden des Wassers eine Ausscheidung von Kupferoxydul.

Der Rest der Flüssigkeit wurde mit Bleizucker versetzt; es bildete sich ein Niederschlag, der durch Schwefelblei eine braune Farbe hatte; getrocknet wog dieser Niederschlag 0,675 Grm. Er wurde mit concentrirtem Essig behandelt, die Lösung in Essig mit Hydrothionsäure gefällt, filtrirt und diese Flüssigkeit im Wasserbade eingedickt. Es blieb ein brauner Rückstand, der sich schwer in Alkohol, leicht in Wasser löste. Die Lösung in Wasser reagirte sauer, gab mit salpetersaurem Silber einen schmutzig gelben Niederschlag, der mit der Zeit braun wurde.

Bei der Kupferprobe entstand eine bläuliche Flüssigkeit, die selbst beim Kochen des Wassers kein Kupferoxydul, sondern nur einen braunen Niederschlag fallen liess.

Das in diesem Versuche gewonnene Schwefelblei gab mit Ammoniak ausgezogen eine ungefärbte Flüssigkeit. Der bei der Behandlung des Bleisalzes mit Essig gebliebene Rückstand wurde mit Wasser angerührt und mit Hydrothionsäure zerlegt, hierauf wurde filtrirt Die filtrirte Flüssigkeit gab beim Verdampfen im Wasserbade einen braunen Rückstand. Dieser Rückstand löste sich nicht vollkommen in Alkohol, sondern hinterliess dabei einen pulverförmigen Körper ungelöst; löste sich aber vollkommen in Wasser, die Auflösung war unbedeutend sauer, gab mit salpetersaurem Silber einen schmutzigen Niederschlag, der braun wurde und gab bei der Kupferprobe kein Kupferoxydul, sondern nur einen braunen Niederschlag in nicht unbedeutender Menge.

Das bei diesem Versuche gewonnene Schwefelblei wurde mit Ammoniak ausgezogen. Die Flüssigkeit war gelblich. Sie wurde im Wasserbade zur Extractdicke verdampft; dies Extract löste sich in Alkohol; die Lösung des Extractes in Wasser war sauer, gab mit salpetersaurem Silber einen schmutzigen Niederschlag, der braun wurde und bei der Kupferprobe nur eine geringe Menge eines braunen Niederschlags und kein Kupferoxydul.

Der gewonnene kohlensaure Kalk wog getrocknet 3,469 Grm. Er wurde in Essig gelöst. Bleizucker brachte in dieser Lösung eine geringe Trübung hervor; es wurde filtrirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Bleizucker und Ammoniak gefällt und der Niederschlag gesammelt und ausgewaschen. Der Niederschlag war schwach orange gefärbt, löste sich, indem er eine geringe Menge eines schmutzig orangenen Bleisalzes zurückliess, in concentrirtem Essig. Die Auflösung in Essig wurde durch Hydrothion-

säure zerlegt, filtrirt. (Die Behandlung des Schwefelbleies mit Ammoniak lieferte eine ungefärbte Flüssigkeit.) Die filtrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade verdampft. Der braune Rückstand löste sich nur wenig in Alkohol. In Wasser war der Rückstand leicht löslich. Die Auflösung reagirte sauer, gab mit salpetersaurem Silber einen schmutzig gelblichgrauen Niederschlag, der braun wurde. Bei der Mischung der Flüssigkeit zur Kupferprobe bildete sich eine bläulich trübe Flüssigkeit, die beim Erwärmen im Wasserbade einen gelblich grünen Niederschlag fallen liess, ohne Kupferoxydul auszuscheiden. Der Niederschlag mit Bleizucker aus der Auflösung des kohlensauren Kalkes in Essig wurde mit Wasser angerührt, durch Hydrothionsäure zerlegt und das Gemenge filtrirt. (Das auf dem Filter befindliche Schwefelblei gab mit Ammoniak nur eine ungefärbte Flüssigkeit.) Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit wurde im Wasserbade verdampft. Der Rückstand löste sich nicht in Alkohol, leicht in Wasser. Die Auflösung war nicht sauer, enthielt Kalk, gab mit salpetersaurem Silber einen braunen Niederschlag und bei der Kupferprobe keine Ausscheidung von Kupferoxydul.

2ter Theil des kalkhaltigen Saftes.

Der zweite Theil des gebildeten, kalkhaltigen Saftes wurde in einem Glaskolben aufgekocht. Die Flüssigkeit war nicht bedeutend gelber gefärbt, als die frühere; auch sie schien klar zu sein. Sie wurde mit Kohlensäure übersetzt, dann aufgekocht und filtrirt. 5 Grm. des Filtrats wurden mit 3 Tropfen einer Auflösung schwefelsauren Kupfers versetzt; es schied sich kein Schwefelkupfer aus und es konnten daher auch sofort 9 Tropfen Kalilauge hinzugefügt werden. Im Wasserbade fand in der blauen Auflösung erst bei 80° R. Ausscheidung von Kupferoxydul statt.

Der Rest des Filtrats wurde mit Bleizucker gefällt. Es bildete sich ein licht-orangener Niederschlag, der getrocknet 0,347 Grm. wog. Dieser Niederschlag löste sich bis auf einen geringen, schmutzig orangenen Rückstand in concentrirtem Essig.

Alle andern mit dem zweiten Theile des kalkhaltigen Saftes auf dieselbe Weise, wie beim ersten Theile des kalkhaltigen Saftes angestellten Versuche gaben dieselben Resultate, wie beim ersten Theile, nur schienen die Quantitäten der dargestellten Substanzen etwas geringer zu sein, als bei den Versuchen mit dem ersten

Theile, welches Verhältniss gewiss auch bei den ersten Niederschlägen mit Bleizucker stattfand, indem der Unterschied von 0,675 Grm. und 0,347 Grm. Niederschlag nicht allein durch das beim ersten Theile zu diesem Niederschlag hinzugetretene Schwefelblei bewirkt sein konnte. Dagegen betrug das Gewicht des aus dem zweiten Theile erhaltenen, kohlensauren Kalkes etwas mehr, als das Gewicht des aus dem ersten Theile erhaltenen kohlensauren Kalkes, nämlich 3,920 Grm.

450 C.-C. Rübensaft wurden mit 50 C.-C. Bleiessig vermischt filtrirt. Etwas des Filtrats wurde der Kupferprobe unterworfen; die blaue Flüssigkeit wurde bei 45° R. heller; bei 50° R. schied sich Kupferoxydul aus. Der Rest des Filtrats wurde denselben Versuchen unterworfen, wie dieselbe Flüssigkeit in den vorstehenden Versuchen.

Die Resultate waren fast überall dieselben, nur waren im Verhältniss des verwendeten Saftes die Quantitäten der gewonnenen Substanzen hier grösser, namentlich blieb bei Behandlung des aus dem mit Kohlensäure behandelten Safte durch Bleizucker erhaltenen Niederschlages mit concentrirtem Essig eine grössere Menge orangenen Rückstandes ungelöst. Ein Hauptunterschied stellte sich aber bei diesen Versuchen gegen die vorstehenden dadurch heraus, dass jeder der durch Kohlensäure erhaltenen Kalkniederschläge in concentrirtem Essig gelöst mit Bleizucker keinen Niederschlag gab, und dass der Niederschlag aus jeder dieser Flüssigkeiten mit Bleizucker und Ammoniak bei der Zersetzung mit Hydrothionsäure und Verdampfen der Flüssigkeit einen Rückstand liess, dessen Auflösung in Wasser bei der Kupferprobe eine blaue Flüssigkeit bildete, deren Farbe bei 45° R. heller wurde und aus der sich bei 50° R. Kupferoxydul ausschied.

648 C.-C. Rübensaft wurden mit 72 C.-C. Bleiessig gemischt filtrirt. Etwas des Filtrats wurde der Kupferprobe unterworfen; schon bei 45° R. fand die Ausscheidung des Kupferoxydul statt. Mit dem Reste des Filtrats wurden dieselben Versuche angestellt, wie mit derselben Flüssigkeit des vorstehenden Versuches.

Die Erscheinungen waren hier dieselben, wie in den vorstehenden Versuchen mit den 450 C.-C. Rübensaft. Es war aber auch hier gegen die vorstehenden Versuche noch ein Un

rschied bei den mit Kohlensäure behandelten Rübensäften zu merken.

Beide Rübensäfte gaben nämlich hier mit Bleizucker zuerst nen weisslichen Niederschlag, dann aber lagerte sich über diese iederschläge in beiden Gläsern ein tief orangener Niederschlag . Der Niederschlag in jedem Glase wurde auf einem Filter sammelt und ausgesüsst. Jeder dieser Niederschläge wurde t concentrirtem Essig behandelt und hinterliess bei dieser Bendlung eine grössere Menge eines tief orangenen Rückstandes, dies bei allen frühern Versuchen der Fall gewesen war. Die haltenen orangenen Rückstände zeigten sich als Bleiverbinngen und enthielten Stickstoff.

Die vorstehenden mit dem mit Bleiessig gefällten Rübente angestellten Versuche zeigen, dass diese Flüssigkeit nicht mer dieselben Eigenschaften besitzt, dass entweder der Exctivstoff Modificationen unterworfen sei, oder aber, dass sich einem mit Bleiessig gefällten Rübensafte neben dem Extracstoffe in sehr veränderlicher Menge eine andere Substanz vorde. Auffallend war mir, dass die Rüben, welche ich in dem etzt angeführten Versuche verwendet hatte, nicht wie die ben, welche ich zu allen übrigen aufgeführten und noch aufführenden Versuchen verwendet habe, in reiner zweiter Tracht baut worden waren, sondern vielmehr in zweiter Tracht noch e leichte Düngung mit Guano erhalten hatten, so dass die schaffenheit des Düngers einen Einfluss zu haben scheint, nicht ss auf die Proteïnsubstanzen, sondern auch auf die Beschafheit des Extractivstoffs, oder auf die Menge einer im Rübent befindlichen, wie der Extractivstoff durch Bleiessig nicht llbaren und wie dieser stickstoffhaltigen Substanz.

Die Hauptresultate dieser Versuche sind aber:

1) Dass unter die Eigenschaften des Extractivstoffs aufzunehmen ist, dass der Extractivstoff der Runkelrübe bei der Trommer'schen Kupferprobe bei 45° bis 50° R. das Kupfer zu Kupferoxydul reducirt und dass diese Eigenschaft dem Extractivstoff leicht entzogen werden kann.

2) Dass durch die Einwirkung von Alkalien auf Extractivstoff in erhöhter Temperatur Substanzen gebildet werden, die bei Gegenwart von Kalk, wenn dieser mit Kohlen-

[illegible] mit dem [illegible] Kalk in Ver-
[illegible]

3. Da es nach Beseitigung der Eigenschaft des Extractivstoffes, den Zucker zu [illegible], vermittelst Kalk in der [illegible] und Fällung des Kalkes durch [illegible] gelungen worden ist, ganz bestimmt die Frage zu beantworten: enthält die Rübe neben dem Rohrzucker noch eine andere Zuckerart?

Zur Beantwortung dieser Frage habe ich im Juli, August, September [illegible] Rüben aus dem Felde, und im November, December, Januar, Februar, März und April Rüben aus [illegible] genommen, den Saft dieser Rüben mit Bleiessig gefällt, die dabei gewonnene Flüssigkeit mit [illegible] zersetzt, diese Flüssigkeit mit Kalk neutralisirt, dann mit 2 p. C. Kalk versetzt, aufgekocht, die aufgekochte Flüssigkeit mit Kohlensäure übersetzt, wieder gekocht, filtrirt, diese Flüssigkeit, nachdem sie noch über 10 p. C. [illegible] der Kupferprobe unterworfen, und bei allen diesen Versuchen [illegible] der ausgepresste [illegible] nicht eher eine Ausscheidung von Kupferoxydul wahrgenommen, als bis das Wasser des Wasserbades im Sieden gekommen war.

Hieraus muss geschlossen werden, dass in den unreifen, reifen und ausgewachsenen Rüben, mag der Saft sauer oder neutral sein, immer nur Rohrzucker enthalten ist.

B. *Bestandtheile des Rübensaftes, die durch Bleiessig gefällt werden.*

Wird Rübensaft mit dem neunten Theile seines Volumens Bleiessig vermischt filtrirt, so ist die Flüssigkeit anfangs fast wasserhell und eignet sich deshalb ausgezeichnet zur Bestimmung des Zuckergehaltes des Saftes durch Lichtpolarisation. Nach einiger Zeit, bald früher, bald später, wird die Flüssigkeit in Folge der Bildung eines zuerst dunkelviolett oder grau, dann schwarz werdenden Niederschlages mehr oder weniger trübe. Dieser Niederschlag entsteht wahrscheinlich in der Flüssigkeit durch Oxydation und enthält an Blei gebunden eine stickstoffhaltige Substanz, die ohne Zweifel die Substanz ist, die nach

a Beobachtungen von Hochstedter den Saft vorzüglich im ...ergewebe der Rüben, wenn Rübenschnitte der Luft ausgesetzt ...rden, schwarz färbt.

1. Die durch Oxydation schwarz gewordene Substanz des Rübensaftes.

Um die durch Oxydation schwarz gewordene Substanz des ...übensaftes näher kennen zu lernen, wurden drei Mal hinter...ander jedes Mal 1350 C.-C. Rübensaft mit 150 C.-C. Blei...sig gemischt und die Mischung filtrirt.

Alle drei Flüssigkeiten nahmen zuerst eine graue Trübung ...; nach 24 Stunden hatten sie einen schwarzen, pulverförmigen ...iederschlag abgesetzt.

Diese drei Niederschläge wogen auf einem gewogenen Filter ...sammelt und getrocknet 0,233 Grm.

Diese 0,233 Grm. Niederschlag wurden mit dem Filter in ...asser zerrührt, und das Gemenge nach Behandlung mit Hy...othionsäure filtrirt. Die so gewonnene Flüssigkeit war bräun...h trübe. Sie wurde im Wasserbade verdampft. Hierbei schied ...ch aus der Flüssigkeit eine leichte, bräunlich-schwarze Substanz ...d ein schwerer, schwarzer Niederschlag aus. Beide wurden ...rch Schlämmen von einander getrennt. Der schwere, schwarze ...iederschlag enthielt Blei.

Die leichte, bräunlich-schwarze Substanz wurde von der ...lüssigkeit durch ein Filter getrennt. Diese Flüssigkeit verhielt ...ch wie folgt:

Sie war nicht klar, sondern, wie die nach der Fällung mit ...ydrothionsäure gewonnene Flüssigkeit, bräunlich trübe, reagirte ...uer und nicht auf Blei.

Sie gab:

Mit Galläpfeltinctur keinen Niederschlag.

Mit schwefelsaurem Kupfer keinen Niederschlag.

Mit salpetersaurem Silber einen gelblichen Niederschlag, der ...au wurde.

Kalilauge erzeugte in ihr beim Erwärmen bis zu 80° R. Aus...heidung eines braunen Absatzes.

Kalilauge und gelöschter Kalk gaben mit der Flüssigkeit beim ...rwärmen bis zu 80° R. eine hellere Flüssigkeit als im vor...ehenden Versuche und einen etwas gefärbten Kalk.

Gelöschter Kalk zeigte beim Erwärmen mit der Flüssigkeit bis zu 80° R. eine noch hellere Flüssigkeit und einen gefärbteren Kalk als im vorstehenden Versuche.

Durch Kalilauge und schwefelsaures Kupfer wurde die Flüssigkeit tübe und und von Farbe schmutzig grünlich-blau. Beim Erwärmen dieser Mischung schied sich ein grünlich-blaues Kupfersalz aus; bei 80° R. trat in der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit eine Ausscheidung von Kupferoxydul ein.

Die auf dem Filter gebliebene bräunlich-schwarze Substanz wurde in Ammoniak gelöst. Die Auflösung enthielt kein Blei und verhielt sich wie folgt:

3 Grm. der Flüssigkeit wurden mit concentrirtem Essig übersetzt, es schied sich ein bräunlich-schwarzer Absatz aus.

3 Grm. der Flüssigkeit wurden mit Galläpfeltinctur versetzt und mit concentrirtem Essig übersetzt. Die Quantität des ausgeschiedenen Absatzes war nicht grösser, als in dem vorstehenden Versuche, es war also keine Proteïnsubstanz in der Flüssigkeit.

Schwefelsaures Kupfer gab mit derselben keinen Niederschlag.

Salpetersaures Silber gab mit derselben einen bräunlichen Niederschlag.

Kalilauge schien keine Veränderung in der Flüssigkeit hervorzubringen, auch veränderte sich die Farbe beim Kochen der Flüssigkeit nicht.

In der aufgekochten Flüssigkeit brachte concentrirter Essig keinen Niederschlag hervor; diese Flüssigkeit ward ferner nicht durch Galläpfeltinctur gefällt.

Kalilauge und Aetzkalk in der Flüssigkeit bis 80° R. erwärmt, gaben einen etwas gefärbten Kalk und eine hellere Flüssigkeit, als die im vorigen Versuche.

Aetzkalk mit der Flüssigkeit bis 80° R. erwärmt, gab einen stärkern, gefärbten Kalk als im vorigen Versuche und eine darüber stehende, fast wasserhelle Flüssigkeit.

Kalilauge und schwefelsaures Kupfer gaben mit der Flüssigkeit eine trübe, schmutzig grünlich-blaue Flüssigkeit, die, als sie erwärmt wurde, bei 75° R. einen schmutzig grünlich-blauen Niederschlag absetzte, aus der sich aber bei 80° R. kein Kupferoxydul ausschied.

Das Filter, auf dem das Schwefelblei von dem mit Hydrothionsäure zerlegten Niederschlage enthalten war, wurde mit Ammoniak ausgelaugt. Die Lauge war dunkel gefärbt und wurde im Wasserbade concentrirt. Hierbei bildete sich ein schwarzbrauner Absatz, von dem die concentrirte Flüssigkeit durch Filtration geschieden wurde. Die filtrirte Flüssigkeit war bräunlich gefärbt, enthielt kein Blei und reagirte schwach sauer.

Sie gab:

mit Galläpfeltinctur keinen Niederschlag,

mit schwefelsaurem Kupfer eine geringe Trübung,

mit salpetersaurem Silber einen braunen Niederschlag.

Kalilauge schien bei Erwärmung der Flüssigkeit bis zum Kochen keine Veränderung hervorzubringen. Die gekochte Flüssigkeit wurde durch concentrirten Essig nicht gefällt, auch brachte Galläpfeltinctur in dieser Flüssigkeit keine Veränderung hervor.

Kalilauge und gelöschter Kalk mit der Flüssigkeit bis 80° R. erwärmt, gaben einen etwas gefärbten Kalk und eine hellere Flüssigkeit, als die allein mit Kali aufgekochte Flüssigkeit gegeben hatte. —

Gelöschter Kalk gab mit der Flüssigkeit bis 80° R. erwärmt eine fast wasserhelle Flüssigkeit und einen stärker gefärbten Kalk als im vorstehenden Versuche.

Kalilauge und schwefelsaures Kupfer gaben mit der Flüssigkeit eine trübe, schmutzig bläulich-grüne Flüssigkeit, die bei der Erwärmung bis 80° R. das Trübe als einen schmutzig bläulich-grünen Niederschlag absetzte, aber selbst bei 80° R. keine Ausscheidung von Kupferoxydul bemerken liess.

Der auf dem Filter zurückgebliebene, bräunlich-schwarze Absatz wurde in Ammoniak gelöst. Die Lösung war schwarzbraun, enthielt kein Blei, gab:

mit concentrirtem Essig übersetzt eine geringe Trübung,

mit Galläpfeltinctur versetzt und mit concentrirtem Essig übersetzt eine geringe Trübung, die nicht stärker war als ohne den Zusatz von Galläpfeltinctur,

mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag wegen des Gehaltes von Ammoniak, bei Neutralisation des Ammoniak mit Salpetersäure entstand ein brauner Niederschlag.

Schwefelsaures Kupfer färbte die Flüssigkeit dunkler.

Kalilauge,
Kalilauge und Kalk,
Kalk und
Kalilauge und schwefelsaures Kupfer

gaben mit der Lösung dieselben Resultate, welche die Flüssigkeit im vorigen Versuche gegeben hatte.

Leider konnte ich in der Campagne $18^{52}/_{53}$ die mit der durch Oxydation schwarz gewordenen Substanz angestellten Versuche nicht noch ein Mal und mit einer grössern Quantität wiederholen, um hauptsächlich darauf zu achten, ob die erste aus dem gewonnenen Niederschlag erhaltene Flüssigkeit in der Trommer'schen Kupferprobe das Kupfer bei 80° R. reducire oder nicht, indem dies durch die folgenden Versuche zweifelhaft wurde; es sei denn, dass diese Substanz durch die Hydrothionsäure wieder reducirt wurde und die Erscheinung hierin ihre Erklärung finde.

Geht man bei Feststellung der Eigenschaften der durch Oxydation schwarz gewordenen, stickstoffhaltigen Substanz davon aus, dass in den vorstehenden Versuchen diese Substanz wohl *reiner* in den aus ihr zuletzt gebildeten 3 Flüssigkeiten enthalten war, als in der durch Zerlegung des Bleiniederschlages mit Hydrothionsäure zuerst gewonnenen Flüssigkeit: so besitzt die durch Oxydation schwarz gewordene, stickstoffhaltige Substanz folgende Eigenschaften:

Sie gehört nicht zur Classe der Proteïnsubstanzen.

Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und wird aus dieser Auflösung durch Essigsäure gefällt.

Sie ist leicht löslich in Kali und wird aus dieser Auflösung wenn sie ins Kochen versetzt worden war, nicht durch Essigsäure gefällt.

Aus ihren Auflösungen wird sie durch Kali gefällt.

Der Trommer'schen Kupferprobe unterworfen, reducirt sie selbst bei 80° R. nicht das Kupfer zu Kupferoxydul.

Ich werde in der Campagne $18^{53}/_{54}$ die Versuche mit diese Substanz nicht nur, sondern auch die Versuche mit dem Extractivstoff wiederholen, da ich bei den Versuchen mit dem Extractivstoff, bei dem mit Bleiessig gefällten und filtrirten Rübensafte die Ausscheidung der schwarzen Bleiverbindung nicht ab

gewartet habe, und die Gegenwart einer grössern oder geringern Menge der die schwarze Bleiverbindung bildenden Substanz im Rübensafte doch einen Einfluss auf die Resultate bei den Versuchen mit diesem Safte ausüben und namentlich mit den bei diesen Versuchen beobachteten abweichenden Erscheinungen in Verbindung stehen kann.

Dies vorangeschickt, wollen wir uns zu dem Niederschlage wenden, der entsteht, wenn man Rübensaft mit dem 9. Theile seines Volumens Bleiessig vermischt. In diesem Niederschlage sind folgende Substanzen von mir gefunden:

Oxalsäure,
Phosphorsäure,
Citronensäure,
Rübensäure,
Kieselsäure,
Chlor,
Pektin,
Proteïnsubstanz,
Fett,
die durch Oxydation schwarz werdende Substanz und
Farbstoffe;

auch befinden sich noch darin geringe Mengen von:

Eisen,
Mangan (?) und
Kalk.

Bringt man den mit Bleiessig versetzten Rübensaft auf ein Filter, damit die Flüssigkeit vom Niederschlage abfliesse, so sind in der Flüssigkeit, wie bereits angeführt wurde, der Extrativstoff und die Basen des Rübensaftes, Chlor, Kieselsäure und in geringer Menge Phosphorsäure, Citronensäure und Rübensäure. Wäscht man den Niederschlag mit Wasser aus, um alle ungefällten Substanzen zu entfernen, so wird nach einiger Zeit die ablaufende Flüssigkeit sauer, indem von den gefällten Substanzen Antheile von Rübensäure, Citronensäure, Phosphorsäure, Chlor und einer Proteïnsubstanz ausgewaschen werden.

Nimmt man den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag, rührt ihn mit Wasser an, zerlegt ihn mit Hydrothionsäure, filtrirt die Flüssigkeit und süsst den Niederschlag aus, so bleiben beim

Schwefelblei *Pektin, Fett, Proteïnsubstanzen, die durch Oxydation schwarz gewordene Substanz, Kieselsäure und phosphorsaures Eisen.*

2. Das Pektin.

Ich habe in frühern Jahren, wenn ich Rübensaft mit Bleiessig gefällt und den Niederschlag mit Hydrothionsäure zerlegt habe, in dem Schwefelblei, indem ich es mit verdünnter Kalilauge auszog, mehrere Male Pektin gefunden. Wenn ich auf diesem Wege das Pektin in einem Rübensafte nicht fand, so nahm ich an, dass es durch die bei diesem Verfahren immer einige Zeit dauernde Einwirkung des Aetzkali in Metapektinsäure verwandelt worden sei. Daher habe ich bei der Aufstellung der Bestandtheile des Rübensaftes das Pektin als einen Bestandtheil aufgenommen und erst in der Campagne $18^{52}/_{53}$ Versuche angestellt, das Pektin im Rübensafte bestimmt nachzuweisen.

Zu diesem Ende habe ich in der Campagne $18^{52}/_{53}$ zu wiederholten Malen den Saft aus Rüben, welche in langen schmalen Miethen verwahrt waren, mit Bleiessig gefällt, das Gemenge filtrirt, den Niederschlag ausgesüsst, den ausgesüssten Niederschlag sowohl sofort, als auch, nachdem er getrocknet worden war, mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron angerührt, das Gemisch filtrirt, den Rückstand ausgesüsst, die so gewonnene Flüssigkeit bis 80° R. erwärmt, mit concentrirtem Essig sauer gemacht, filtrirt, den auf dem Filter befindlichen Rückstand in Ammoniak gelöst, die Lösung mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron versetzt und hierbei nie bemerken können, dass sich in der Flüssigkeit auch nur eine Spur einer Gallerte bildete. Ferner habe ich das, was bei Behandlung des Niederschlags mit kohlensaurem Natron auf dem Filter zurückblieb, zuerst mit verdünnter Salpetersäure ausgelaugt, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr auf Blei reagirte, dann mit Ammoniak und endlich auch zu dieser ammoniakalischen Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Natron gegeben, ohne dass sich auch hier die geringste Spur einer Gallerte zeigte.

Wurden in diesen Versuchen die beiden mit kohlensaurem Natron versetzten ammoniakalischen Flüssigkeiten noch ferner so lange mit zerfallnem kohlensauren Natron versetzt, als sich

dasselbe in der Flüssigkeit auflöste, so schied sich hierbei allerdings aus beiden Flüssigkeiten eine schleimige Substanz aus, diese aber war nicht pektinsaures Natron, sondern gehörte zur Classe der Proteïnsubstanzen.

Endlich habe ich noch 1350 C. C. Rübensaft von 1,055 spec. Gewicht mit 150 C. C. Bleiessig vermischt filtrirt, den Rückstand zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Salpetersäure und zuletzt mit Ammoniak ausgelaugt, in der ammoniakalischen Lauge eine tüchtige Quantität zerfallnes, kohlensaures Natron aufgelöst, diese Lösung im Wasserbade verdunstet, bis zur starken Salzhaut, hierauf die Salzmasse in Wasser gelöst und die Lösung filtrirt, wobei auf dem Filter ein Rückstand blieb, der nicht die geringste Spur von Pektinsäure enthielt, wohl aber aus Proteïnsubstanzen bestand.

Nach diesen Resultaten glaube ich bestimmt behaupten zu können, *dass in dem Safte reifer, unverdorbener Rüben kein Pektin enthalten sei*, und muss daher das Pektin als Bestandtheil des Rübensaftes gestrichen werden.

In Betreff des früher aufgefundenen Pektins vermuthe ich, dass die Rüben, in deren Saft ich das Pektin gefunden habe, (da ich bestimmt weiss, dass diese Rüben in grossen, runden Miethen aufbewahrt gewesen waren) sich in den grossen runden Miethen, aus denen sie entnommen waren, wie dies so leicht geschieht, stark erhitzt gehabt hatten und dass der Saft dieser Rüben in Folge ihrer Erhitzung in den Miethen pektinhaltig geworden war. Ausserdem will ich aber hier noch bemerken, dass ich einmal von einem Fabrikanten eine pektinhaltige Masse erhalten habe, welche sich in seiner Fabrik beim Eindicken des geschiedenen Saftes ausschied, als er Rüben, welche im frischen Dünger gebaut worden waren, vom Felde aus in seiner Fabrik verarbeitete.

Anlangend das Verhalten des Pektins zu den Alkalien und alkalischen Erden und die Erscheinungen, welche es bei der Fabrikation des Rübenzuckers hervorruft, wenn es sich einmal im Rübensafte befinden sollte, so geben hierüber die Arbeiten von Fremy über das Pektin und namentlich seine Abhandlung über das Reifen der Früchte die vollkommenste Belehrung.

(Fortsetzung folgt.)

[illegible]

[illegible]

mitgetheilten Formeln mit einander zu vergleichen. Um sie v[illegible] gleichbar zu machen, muss ich die Gerhardt'schen Formel[illegible] in die gewöhnliche Bezeichnungsweise übersetzen:

		Formeln von Gerhar[illegible]
Oxalsäure	$\left\{ \begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \\ \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix} \right.$	$C_4H_2O_8$
Oxaminsäure	$\left\{ \begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} NH \\ \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix} \right.$	$C_4H_2 \left\{ \begin{matrix} O_6 \\ Am^{*)} \end{matrix} \right.$
Oxamid	$\left\{ \begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} NH \\ \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} NH \end{matrix} \right.$	$C_4H_2 \left\{ \begin{matrix} O_4 \\ Am_2 \end{matrix} \right.$

*) Am = NH.

Es giebt also zwischen unserer Anschauungsweise eben so grosse Verschiedenheiten, als man zwischen den vorstehenden Formeln beobachtet. In einem gegebenen Amid, z. B. Dibenzoylphenylamid oder Aethyldiacetamid, welche vollständig analog sind, nehmen wir die Existenz derselben Gruppen, Benzoyl, Phenyl, Aethyl, Acetyl an; nur ordnen wir sie in andrer Weise. Gerhardt lässt diese Amide vom Typus Ammoniak deriviren; ich habe es vorgezogen, sie an die Säuren, demnach an den Typus Wasser anzuknüpfen.

Diese Verschiedenheit in unsern Ansichten würde nicht verdienen, der Gegenstand einer gründlichen Discussion zu werden, wenn sie nicht eine Gelegenheit darböte, über einige interessante theoretische Fragen zu verhandeln. Es sei mir daher erlaubt, einige Beobachtungen mitzutheilen, welche die von mir ausgesprochenen Ansichten erläutern und rechtfertigen werden.

Die erste Betrachtung, welche ich für meine Ansicht benutze, gründet sich auf das, was ich die Tendenz der Typen zur Stabilität nennen werde. Diese Tendenz der complexen Verbindungen, ihren Typus zu erhalten, d. h. die Anordnung ihrer Moleküle, wird durch das Ganze der unter dem Namen der *Phänomene der Substitution* bekannten Erscheinungen bewiesen. Häufig widersteht die molekülare Anordnung einer Verbindung einer Reihe von Angriffen, welche das Molekül selbst unter dem Einflusse verschiedener Reagentien erleidet. Ich will nur ein Beispiel anführen. Die Salpetersäure wirkt auf die Benzoësäure, es bildet sich Nitrobenzoësäure, in welcher der Typus des ursprünglichen Moleküls unverändert bleibt. Durch Schwefelwasserstoff wird die Nitrobenzoësäure verändert und in Benzaminsäure umgewandelt, ohne dass der Typus verändert würde. Die Beziehungen, welche zwischen diesen verschiedenen Produkten existiren, werden durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}H_4(NO_4)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_{14}H_4(NH_2)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

Benzoësäure. Nitrobenzoësäure. Benzaminsäure.

Eben so verhält es sich, wenn Ammoniak auf die Elemente einer Säure einwirkt. Nachdem 2 Moleküle Sauerstoff weggenommen worden sind, werden sie, um das angegriffene molekülare Gebäude zu erhalten, durch den Rückstand NH ersetzt.

Das Gleichgewicht ist alsbald wiederhergestellt und der Typus erhalten.

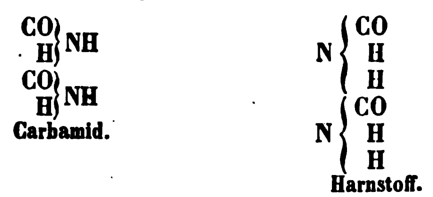
Die vorstehenden Argumente, denen ich übrigens nur einen secundären Werth beilege, scheinen mir durch folgende Betrachtungen unterstützt zu werden, welche sich auf die Eigenschaften der von einem Typus abgeleiteten Verbindungen beziehen.

Die gewöhnlichsten Thatsachen beweisen, dass die Eigenschaften der Körper gleichsam als eine Function der Natur der Moleküle und der molekülaren Gruppen, welche sie enthalten, und der Anordnung der Moleküle und Gruppen, d. h. des Typus angesehen werden können. Der Einfluss dieser beiden Elemente muss bei der Untersuchung der Eigenschaften berücksichtigt werden. Es würde nach meiner Ansicht ein Irrthum sein, den Typus als eine rein mechanische und hinsichtlich der Eigenschaften unwirksame Sache zu betrachten. Eine Verbindung, welche einer Menge andrer zum Typus dient, muss ihnen ein eigenthümliches, je nach dem Falle mehr oder weniger deutliches Gepräge geben. Es ist klar, dass die Eigenschaften aller Substanzen, welche wir auf das Ammoniak oder auf das Ammoniumoxydhydrat beziehen, in Allem diese Ableitung, diese Verwandtschaft zu erkennen geben müssen. Ich weiss wohl, dass die Eigenschaften schwächer werden und sich abstumpfen können, wenn gewisse Moleküle in das System eintreten. So sollen z. B. 2 Moleküle C_2O_2 so kräftige negative Eigenschaften haben, dass sie, indem sie den Wasserstoff ersetzen, eine so basische Verbindung, wie Ammoniumoxydhydrat, in eine starke Säure, in Oxaminsäure verwandeln. Es scheint mir natürlicher und genauer, zu sagen: die Oxaminsäure ist durch Substitution veränderte Oxalsäure, als sie auf Ammoniumoxydhydrat zu beziehen; die Benzaminsäure von der Benzoësäure abzuleiten, die Hippursäure auf dieselbe Benzoësäure zu beziehen, anstatt sie vom Ammoniak abzuleiten, wie es vor Kurzem Dessaignes gethan hat.

Wenn die Eigenschaften der Verbindung, welche als Typus dient, wenig hervortretend sind, so sieht man leicht ein, dass die Einführung sehr positiver oder sehr negativer Moleküle den Derivaten bald basische, bald saure Eigenschaften mittheilen

ss. So kann das Wasser, eine indifferente Substanz, starken sen oder starken Säuren zum Typus dienen. Nach dem so en erläuterten Verhältniss ist der Einfluss des Typus auf die uren oder basischen Eigenschaften der Derivate des Wassers st Null.

Aber dieser Fall schliesst diejenigen nicht aus, wo der influss des Typus erkennbar ist. Um meine Idee deutlich iszudrücken, wird es genügen, die Fälle zu erwähnen, in denen vei Körper, welche genau dieselben molekülaren Gruppen entilten, dennoch verschiedene Eigenschaften besitzen. Eine der etrachtungen, welche mich am meisten veranlassten, die Anchten über die Constitution der Amide auszusprechen, ist gerade ese Art von Phänomenen. Der Harnstoff und das Carbamid nd Körper, welche nach meinem Dafürhalten genau dieselben oleküle und dieselben Gruppen enthalten, und ich erkläre die erschiedenheit ihrer Eigenschaften durch die Annahme, dass er Harnstoff ein Ammoniak und das Carbamid ein Amid ist, ie folgende Formeln zeigen:



Aehnliche Beziehungen existiren, wie ich glaube, zwischen len Verbindungen, welche man Hydramide genannt hat und den lkaloiden, in welche diese Verbindungen sich so leicht umrandeln.

XLII.
Untersuchungen des Commissbrodes und der Kleie.

Von

Poggiale.

(Auszug des Verfassers.)

(*Journ. de Pharm. et de Chim.* Sept. 1853, p. 198.)

Veranlasst durch das französische Kriegsministerium, untersuchte Poggiale die chemische Zusammensetzung des Commissbrodes, wie es in den Armeen der europäischen Mächte vertheilt wird; ferner die Zusammensetzung des Brodes in den Verpflegungsanstalten von Paris und des Mehls, sowohl des zum Commissbrod verwendeten, als auch des gewöhnlich im Handel vorkommenden. Folgendes ist das Resultat seiner zweijährigen Arbeit, die er der Pariser Akademie vorgelegt hat.

Er giebt den Weg an, den er eingeschlagen, um das Verhältniss der organischen Stoffe, des Wassers, der fetten und der stickstoffhaltigen Bestandtheile, des Stärkemehls, des Dextrins und Zuckers zu bestimmen. Die Menge der stickstoffhaltigen Substanz wurde bestimmt, indem sie nach Zerstörung der Stärke durch Diastas auf einem Tuch gesammelt wurde. Um den Gehalt an Stärke zu ermitteln, wurde dieselbe durch Diastase in Zucker verwandelt und dieser mittelst weinsauren Kupferoxyd-Kalis bestimmt.

Untersucht wurden die Commisbrode von Frankreich, Belgien, den Niederlanden, Baden, Preussen, Frankfurt, Baiern, Würtemberg, Spanien, Piemont und Oestreich, und zwar hinsichtlich der Bereitung, des Backens, des Geschmacks, des Geruchs, der Farbe etc., wonach sich das französische als das vorzüglichste herausstellte. Das Maximum des Gehalts an stickstoffhaltiger Materie ist, den Angaben gemäss, 8,95 p. C., das Minimum 4,85. Das französische Brod enthält den meisten, das preussische den wenigsten Kleber. Der Stickstoff wurde durchgängig nach der Peligot'schen Methode bestimmt.

Das französische Commissbrod enthält weniger stickstoffhaltige Substanz als das Brod erster aber mehr als das Brod zweiter Qualität der gewöhnlichen Bäckereien.

Chemische Zusammensetzung der Kleie. Die Kleie wird von Vielen für eine wesentlich nährende, an Kleber reichere Substanz als das Getreide gehalten, von Anderen für eine schädliche.

Ist der Kleber- und Stärkegehalt der Kleie so bedeutend als man bisher angenommen? Darf man alles das als nährenden Bestandtheil betrachten, was man durch Säuren, Alkalien und alle die Lösungsmittel von der Kleie abscheidet, die man zur Isolirung der Cellulose anwendet? Darf man ohne Nachtheil alle in dem Mehl enthaltene Kleie in das Brod übergehen lassen? Welches ist die chemische Zusammensetzung der Kleie? Das sind die Hauptfragen, die Poggiale zur Entscheidung zu bringen suchte.

Man bestimmt allgemein den Gehalt an Cellulose in Kleie und Getreide durch successive Behandlung mit verdünnten Säuren und Alkalien, kochendem Wasser, Alkohol und Aether. Analysirt man die Kleie nach dieser Methode, so hinterlässt sie 5,73 p. C. Cellulose und man nimmt an, dass der Verlust die Menge des nährenden Bestandtheils bezeichne. Diese Annahme ist jedoch durchaus unzulässig, weil die im Kerne des Korns enthaltene fein zertheilte Cellulose durch Alkalien und Säuren aufgelöst wird. Selbst kochendes Wasser nimmt sie (in Folge der feinen Zertheilung) auf, wenn die Entwicklung des Korns noch nicht vollendet ist. Und ausserdem enthält die Kleie noch andere nicht assimilirbare Stoffe, deren Menge durchaus nicht gering ist, wie sich aus Folgendem ergiebt.

A. Nach der Behandlung der Kleie mit Diastas zeigte der Rückstand unter dem Mikroskope theils weisse, theils mehr oder weniger braune Zellen und eine beträchtliche Anzahl fettiger Kügelchen. Die Stärkekörnchen waren vollständig verschwunden. 20 Theile Kleie gaben 2,55 Wasser, 6,26 Glucose und 11,19 unlöslichen Rückstand, bestehend aus Cellulose und stickstoffhaltiger Substanz.

B. Kleie, nach Peligot's Methode analysirt, gab 13,403 p. C. stickstoffhaltiger Materie. Doch ist nicht der ganze Stickstoff in assimilirbaren Verbindungen vorhanden. In der That

Kleie, die nach einander durch die Verdauungsorgane zweier Hunde und einer Henne gegangen war, gab 3,516 p. C. nicht assimilirbare stickstoffhaltige Substanz. Behauptet man daher, dass die Nahrhaftigkeit der Speisen mit der Menge der darin sich befindenden stickstoffhaltigen Substanzen wächst, so gilt dies nur unter der Voraussetzung, dass die letzteren assimilirbar sind. Das Stroh des Weizens, des Roggens, der Gerste, des Hafers, der Weizenspreu etc. enthalten nach den Untersuchungen von Boussingault und Payen 2 bis 17 p. C. Stickstoff; Niemand aber hält sie für nahrhaft; sie widerstehen wie die holzigen Theile der Kleie der Einwirkung der Verdauungswerkzeuge gewisser Thierklassen.

C. 100 Theile der von Stärke durch Diastas befreiten Kleie gaben mit Salzsäure behandelt 19,563 Zucker, welcher also nur ein Zersetzungsprodukt der Cellulose sein konnte.

D. Kleie, die zuvor der Wirkung der Verdauungswerkzeuge zweier Hunde ausgesetzt gewesen war, wurde mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser einige Minuten gekocht, wobei sie 40,501 p. C. ihres Gewichts verlor, und 21,358 Glucose lieferte. Der Rückstand wurde in der Wärme mit Kalilösung behandelt, wobei noch 37,552 p. C. aufgelöst wurden. Also die Kleie würde vor der Behandlung mit Säure und Alkali noch 80 p. C. nährende Substanz enthalten, wenn man, was allerdings unzulässig ist, annehmen wollte, dass die gelösten Substanzen assimilirbar seien.

E. 10 Grm. Kleie, die bereits durch die Verdauungsorgane zweier Hunde gegangen war, wurden mit 15 Grm. concentrirter Schwefelsäure behandelt, und gaben 4,15 Glucose. Dieselbe Quantität reiner Cellullose gab 4,17 Glucose.

F. 56 Grm. trockner und durch Diastas von Stärke vollständig befreiter Kleie verloren im Verdauungsacte nur 13 Grm. an fetter und stickstoffhaltiger Substanz.

G. Endlich beweisen zahlreiche mit verschiedenen Thieren angestellte Versuche, dass dieselben, wenn sie mit Kleie gefüttert wurden, bedeutend an Gewicht verloren.

Alle diese Thatsachen sprechen dafür, dass die Kleie viel Cellulose und viel nicht assimilirbare Substanzen enthält.

Noch giebt Poggiale die Methoden an, deren er sich bei Bestimmung des Wassers, des Zuckers, der löslichen stickstoff-

freien und stickstoffhaltigen, der unlöslichen stickstoffhaltigen und der fetten Substanzen, der Stärke, der Salze und der Holzsubstanz bediente; und es geht aus seinen Analysen hervor, dass die Kleie 44 p. C. assimilirbare und 56 p. C. zur Ernährung untaugliche Stoffe enthält. Dieser hohe Gehalt an unverdaulichen Substanzen rechtfertigt demnach die vollständige oder theilweise Abscheidung der Kleie vom Mehl und man muss den durch das Beuteln des Mehls hervorgebrachten Verlust als einen unvermeidlichen ansehen.

Die Zusammensetzung der Kleie fand Poggiale wie folgt:

Wasser		12,669
Zucker		1,909
Lösliche stickstofffreie Substanz (Dextrin etc.)		7,709
Lösliche stickstoffhaltige Substanz (Albumin)		5,615
Unlösliche stickstoffhaltige Substanz	assimilirbar	3,867
	nicht assimilirbar	3,516
Fette Substanzen		2,877
Stärke		21,692
Holzfaser		34,575
Salze		5,514
		99,943

XLIII.
Zur Kenntniss einiger flüchtiger Basen.

Von

A. von Planta und *Aug. Kekulé.*

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 1.)

Um die Stellung einiger der flüchtigen Basen, die in der Natur fertig gebildet vorkommen, zu den drei von Hofmann aufgestellten Classen zu erforschen, haben die Vf. einige jener Basen mit den Jodiden und Bromiden der sogenannten Alkoholradicale behandelt und theilen zunächst die mit dem Nicotin erhaltenen Resultate mit.

Das zur Untersuchung verwendete Nicotin war von E. Merck und erwies sich als ganz rein.

Jodäthyl und Nicotin wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander, viel schneller bei 100° C., dann muss man aber das Gemisch in Röhren einschliessen, sonst wird es aus

dem Gefäss herausgeschleudert. Die Masse erstarrt beim Erkalten zu gelben Krystallen, neben welchen sich ein rothes jodhaltiges Zersetzungsprodukt befindet, das sich in Wasser theilweis als harziges Pulver absetzt. Die gelben Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser, nur wenig in Alkohol und Aether, sie zerfliessen an feuchter Luft. Aus heisser alkoholischer Lösung erhält man sie in Gestalt warzenförmig gruppirter Säulen, sie sind

Aethylnicotinjodid und enthalten in 100 Th. 53,55 Jod. Die Rechnung nach der Formel $C_{14}H_{12}NJ$ verlangt als procentige Zusammensetzung:

$$\begin{array}{ll} C & 35{,}43 \\ H & 5{,}06 \\ N & 5{,}90 \\ J & 53{,}61 \end{array} = C_{10}\begin{matrix} H_7 \\ C_4H_5 \end{matrix}NJ.$$

Auf ähnliche Weise erhält man *Aethylnicotinbromid*, welches in seinen Eigenschaften der vorigen Verbindung sehr gleicht, nur sind die Krystalle noch zerfliesslicher und selbst in absolutem Alkohol ziemlich löslich.

Aethylnicotin entsteht aus dem Jodid oder Bromid nicht durch Kali, wohl aber durch frisch gefälltes Silberoxyd. Es reagirt stark alkalisch, wirkt ätzend auf die Epidermis, schmeckt bitter, ist geruchlos und treibt aus den Salzen Ammoniak und die Oxyde der Metalle und alkalischen Erden aus. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Lösung der Basis tief rothbraun, zieht Kohlensäure an und scheidet bei dem Versuch, sie concentriren zu wollen, braune zähe Tropfen aus, die nach faulen Fischen riechen und in Wasser nur schwierig löslich sind.

Die Salze des Aethylnicotins scheinen in Wasser alle leicht löslich zu sein, und Pikrinsäure bildet einen gelben flockigen Niederschlag. Die chlorwasserstoffsaure Verbindung krystallisirt, die schwefelsaure, salpetersaure, oxalsaure und essigsaure nicht.

Aethylnicotinplatinchlorid fällt beim Vermischen der chlorwasserstoffsauren Basis mit Platinchlorid als flockiger gelblicher Niederschlag, der bald orangeroth und krystallinisch wird. Aus heissem Wasser scheidet er sich in rhombischen Prismen aus, die in Alkohol fast, in Aether ganz unlöslich sind.

Sie bestehen aus

$C_{14}H_{12}NCl + PtCl_2$ oder $C_{10}{}^{H_7}_{C_4H_5}NCl + PtCl_2$,

in 100 Th. aus:

			Gefunden.					
C	26,65	26,61		27,36	27,35			
H	3,81	3,94		4,08	4,15			
N	4,44							
Cl	33,79							
Pt	31,31		31,26	31,33		31,27	31,53	31,17

Aethylnicotingoldchlorid krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in goldgelben Nadeln, die aus $C_{14}H_{12}NCl + AuCl_3$ bestehen.

Palladiumchlorür giebt mit chlorwasserstoffsaurem Aethylnicotin beim Verdampfen eine braune gummiartige Masse, die aus Alkohol in braunen rhombischen Tafeln krystallisirt.

Äthylnicotinquecksilberchlorid ist ein weisser flockiger Niederschlag, der harzartig zusammenballt und beim Erwärmen schmilzt, in siedendem Wasser löslich und aus diesem warzenförmig krystallisirend. Die Verbindung besteht aus $C_{14}H_{12}NCl + 3HgCl$.

Bei weiterer Behandlung des Aethylnicotins mit Jodäthyl bildete sich kein höheres Substitutionsprodukt durch fernere Aufnahme von Aethyl und die Vff. reihen deshalb das Nicotin in die Classe der Nitrilbasen ein, so dass sein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_7$ die Rolle der 3 Aeq. H des Ammoniaks spiele, ohne die nähere Gruppirung dieser Elemente zu kennen.

Das Aethylnicotin zerfällt beim Erhitzen in ein rothbraunes Oel und eine wässrige stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche beide die Haut gelb färben und höchst durchdringend nach faulen Fischen riechen. Dieselbe Zersetzung erleiden das Jodid und Bromid, beim Erhitzen mit Kali und auch die oben erwähnte freiwillige Zersetzung der Basis, sowohl beim Verdunsten im luftleeren Raume, als auch beim Stehen für sich, scheint derselben Natur zu sein.

XLIV.

Ueber eine neue Darstellungsweise des Toluidins.

Von

J. Chautard.

(*Journ. de Chim. et de Pharm.* Sept. 1853, p. 166.)

Bei Behandlung des Terpenthinöls mit Salpetersäure bildet sich eine harzige Masse, die sich beim längeren Kochen wieder auflöst. Wird die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so scheidet sich daraus ein safrangelbes Harz ab, das nach Gerhardt aus zwei verschiedenen Harzen besteht; das eine löst sich in Ammoniak mit rother Farbe, und kann aus der Lösung durch Säuren in Form gelber Flocken wieder gefällt werden, das andere ist in Ammoniak und fixen Alkalien unlöslich. Diese beiden Harze enthalten die Elemente der Untersalpetersäure.

Man kann sich leicht von dem beträchtlichen Stickstoffgehalt des Gemisches überzeugen durch die Ammoniakdämpfe, die es mit Kalilauge behandelt verbreitet. Zu gleicher Zeit nimmt man einen eigenthümlichen, knoblauchartigen, äusserst unangenehmen Geruch wahr, welcher von einem Alkaloid herzurühren scheint, das sich bei der Einwirkung des Kali neben dem Ammoniak bildet.

Gedenkt man der verschiedenen Darstellungsweisen der künstlichen Alkaloide, so kann die Entstehung eines solchen Körpers bei der angegebenen Reaction nicht befremden. Die Destillation gewisser stickstoffhaltiger Verbindungen mit Kali ist ja das gewöhnliche Mittel, organische Basen zu erhalten.

Die Behandlung des Harzes mit Kalilauge nimmt man in einem Destillirapparate vor. Die Mischung färbt sich dunkelbraunroth, bläht sich auf und erhitzt sich dabei ziemlich stark. In die Vorlage geht eine stark alkalische Flüssigkeit über, deren Geruch ammoniakalisch und zugleich dem des Phosphorwasserstoffs ähnlich ist. Hört das Aufblähen auf, so erwärmt man di

letorte so lange, als noch merklich Ammoniak entweicht. Um ie Reaction zu reguliren, besonders wenn man mit grössern lengen des Harzes operirt, thut man wohl, eine tubulirte Re- orte anzuwenden, und mittelst einer S förmig gebogenen Trich- erröhre die Kalilauge allmählich zuzusetzen; jeder Zusatz ver- rsacht ein sehr heftiges Aufblähen, das jedoch sogleich wieder achlässt. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmassregel ist ein ebersteigen der Flüssigkeit nicht zu fürchten und man erhält usserdem viel weniger freies Ammoniak.

Die harzige Masse, welche sich noch im Destillate befindet, sst sich durch einen geringen Salzsäureüberschuss entfernen. im Eindampfen im Wasserbade erhält man eine krystallinische asse, die ein Gemisch von Salmiak und dem salzsauren Salze s gebildeten Alkaloids ist. Behandelt man sie mit concen- rtem Alkohol, so bleibt der grösste Theil des Salmiaks unge- st zurück. Man filtrirt, verdampft zur Trockne und löst den ickstand in wenig Wasser. Versetzt man die Lösung mit Gold- lorür, so scheidet sich bald eine krystallinische Masse aus. ese Krystalle schmelzen in Wasser von 50 bis 60°, lösen sich i etwas höherer Temperatur und scheiden sich beim Erkalten prachtvollen gelben Nadeln aus.

Diese Nadeln, in der Leere getrocknet, zeigen eine Zusam- ensetzung, die mit der des von Muspratt und Hofmann alysirten *Toluidins* ziemlich gut übereinstimmt. Das Resultat r Analyse ist folgendes:

0,189 Grm. des Goldsalzes wurden mit Kalk geglüht. Der glühte Niederschlag von Chlorsilber wog 0,243 Grm., ent- rechend 0,060; d. i. 31,80 p. C. Chlor.

0,485 Grm. desselben Salzes, mit Kupferoxyd verbrannt, ben 0,103 Wasser und 0,341 Kohlensäure, oder 0,0114 Grm. asserstoff, d. i. 2,3 p. C. Wasserstoff und 0,093 Grm. Koh- nstoff, d. i. 19,1 p. C. Kohlenstoff.

0,104 Grm. des Salzes in einem kleinen Porcellantiegel vor- chtig geglüht, gaben einen Rückstand von 0,045 Grm., d. i. ,26 p. C. Gold.

Eine directe Stickstoffbestimmung endlich gab 3,40 p. C. ckstoff.

	Gefunden.	Berechnet.
C	19,17	18,85
H	2,35	2,02
Cl	31,80	31,87
Au	43,26	44,10
N	3,40	3,14

Demnach ist die Formel des Goldsalzes:

$$Au_2Cl_3, C_{14}H_9N, HCl.$$

Das stickstoffhaltige Harz, das zur Bereitung dieses A dient, lässt sich durch Oxydation des Colophoniums mitt petersäure in grösserer Menge darstellen. Man erhält Ox und beim Eindampfen der Mutterlauge Terpenthinsäure Verbindung dieses Harzes mit mehr salpetriger Säure man mittelst einer Mischung von concentrirter Schwe und dem Monhydrat der Salpetersäure. Dieses Gemisch telbar zu Terpenthinöl oder Colophonium gesetzt, veranla Zersetzung derselben, die unter Wärmeentwicklung bis z zündung vor sich geht. Die Reaction ist weniger heftig man das oben besprochene Harz anwendet; man kann dabei im Wasserbade ohne Gefahr erhitzen. Man fällt d durch Wasser und wäscht es zu wiederholten Malen mit dem Wasser. Beim Erkalten erstarrt es zu einer fest brüchigen Masse, die schwerer als Wasser ist.

XLV.

Bestimmung des Eisens, Cyans, Cyan serstoffs und Schwefelcyanwasserst durch volumenometrische Analyse.

Von

Th. Herapath.

(Chem. Gaz. Aug. 1853. No. 259, p. 294.)

Seine frühere volumenometrische Probe (s. dies. Jou p. 255) wendet der Verf. mit einigen Modificationen z

stimmung des Eisens in Aschen, Guano u. s. w. der Blausäure und des Schwefelcyanwasserstoffs an. Das Verfahren ist folgendes:

1. Bestimmung des Eisens in Pflanzenaschen u. s. w.

Die Asche oder die zu untersuchende Substanz wird mit Salzsäure gekocht und das Ganze zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit wenig starker Salzsäure übergossen und so lange damit behandelt, als sich etwas löst, die Lösung hierauf mit Wasser verdünnt und filtrirt. Das Filtrat erhitzt man mit ein Paar Tropfen Salpetersäure und fällt durch Ammoniak alles Eisenoxyd aus. Der gewaschene, getrocknete und gewogene Niederschlag wird hierauf in siedender Salpetersäure gelöst, die Lösung in eine Bürette gebracht und daraus 5, 10 oder 20 Maasstheile in das Colorimeter gegossen, mit Ueberschuss von Schwefelcyankalium versetzt und das Gemisch mit der nöthigen Menge Wasser verdünnt. Die Farbe desselben vergleicht man dann mit derjenigen, welche durch allmählichen Zusatz einer normalen Eisenlösung von bekanntem Gehalt zu dem mit Schwefelcyankalium versetzten Wasser entsteht, welches sich in einem andern Colorimeter von ähnlichen Dimensionen befindet.

2. Bestimmung des Cyans und Cyanwasserstoffs.

Sie beruht auf der bekannten Umwandlung der Blausäure in Schwefelcyanwasserstoff. Man destillirt zuerst die Blausäure aus der Cyanverbindung ab, behandelt sie mit Ammoniak und Fünffach-Schwefelammonium und dampft gelinde zur Trockne ab. Die rückständige Salzmasse wird gelöst, in das Colorimeter gebracht und hier mit Eisenchloridlösung vermischt. Das Verfahren der Farbenvergleichung ist wie vorher. Die Genauigkeit soll so gross sein, dass $^1/_{2000}$ Grm. Cyanwasserstoff noch mit Schärfe bestimmt werden kann.

3. Bestimmung des Schwefelcyankaliums im Speichel.

Die abweichenden Angaben über den Gehalt des Speichels an Schwefelcyankalium sucht der Verf. in der unsichern Methode der bisherigen Bestimmung. Er dampfte den Speichel zur Trockne, behandelte den Rückstand mit verdünnter Salzsäure,

filtrirte und prüfte das Filtrat im Colorimeter. So erhielt er nach seiner Ansicht zuverlässigere Resultate, welche sich folgendermassen herausstellten:

	Angewendete Menge d. Speichels. Grm.	Schwefelcyanmenge dess.	Schwefelcyankalium in 10000 Th. Sp.
Speichel eines 24jähr. Mannes	1603*)	0,1001	1,044
	509	0,0065	0,215
	790*)	0,0463	0,981
	400	0,0085	0,356
	806	0,0277	0,575
Speichel eines 18jähr. Menschen	2014,3*)	0,0967	0,803
	588,2	0,0228	0,650
	602,5	0,0199	0,555
Speichel einer 28jähr. Frau	614,2	0,0030	0,078
	650	0,0041	0,103
	395	0,0081	0,339

In den mit * bezeichneten Versuchen ist ein durch Tabakrauchen erregter Speichel angewendet worden.

XLVI.

Ueber die Bestimmung der Alkalien in Mineralien.

Von

L. Smith.

(Sillim. Amer. Journ. Jul. 1853. Vol. XVI, No. 46, p. 53.)

(Fortsetzung von LIX, p. 159.)

Um die Alkalien, welche als schwefelsaure Salze vorhanden sind, von einander zu scheiden, müssen sie in Chlorverbindungen umgewandelt werden. Dies geschieht nach dem Vf. am leichtesten und vollständig durch Kochen mit Chlorblei. Das Filtrat von schwefelsaurem Bleioxyd wird dann mit Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Chlorblei befreit und schliesslich zur Trockne gedampft und geglüht.

Um vorläufig die Natur der anwesenden Alkalien zu erkennen, nimmt der Verf. eine höchst geringe Menge der trocknen Chloride und übergiesst sie auf einem Glasplättchen mit einem Tropfen wässriger und nicht zu concentrirter Platinchloridlösung. Ist Kali vorwaltend, so entsteht bald der bekannte gelbe Niederschlag, ist auch Natron da, so zeigen sich an den Rändern des eintrocknenden Tropfens die prismatischen rothen Krystalle des Natrondoppelsalzes und jedenfalls wird bei zweifelhaften Fällen die mikroskopische Prüfung mit dem Polarisationsapparat (dies. Journ. LVII, 376) genügenden Aufschluss geben. Ist sehr viel Kali und nur wenig Natron da, so lässt man den gelben Kaliniederschlag auf einem Uhrglas sich absetzen und giesst die Flüssigkeit davon auf eine Glasplatte ab. Nur ist besondere Sorgfalt rücksichtlich der langsamen Verdampfung des Tropfens zu empfehlen, weil bei zu schnellem Verdampfen oder bei Anwendung zu stark concentrirter Platinchloridlösuug die Anwesenheit der Natronverbindung leicht übersehen wird. Ganz besonders aber wird die Erkennung des Natriumplatinchlorids durch die Anwesenheit des Lithiums beeinträchtigt, weil dessen Chlorverbindung so deliquescirend ist, dass die Natriumverbindung nicht zum Auskrystallisiren gelangt, oder wenigstens nicht gut erkennbare Krystalle bildet. Es ist daher für einen solchen Fall am besten, erst durch Aether-Alkohol das Chlorlithium zu entfernen.

Ueber die Trennung der Alkalien von einander giebt der Verf. nichts Neues. In Bezug auf die Scheidung des Lithions befolgt er Rammelsberg's Methode und theilt noch einige Versuche mit, welche die hinlängliche Genauigkeit dieses Verfahrens bestätigen. Zu dem Lösungsmittel mischt er gleiche Volumina absoluten Alkohols und reinen Aethers zusammen; die zu behandelnden Chloride trocknet er etwas über 100° und digerirt sie 24 Stunden mit dem Aether-Alkohol unter öfterem Umrühren. Das Lithion wird als schwefelsaures Salz bestimmt. Versuche mit Alkohol-Chloroform (zur Ausziehung des Chlorlithiums) gaben nicht so genügende Resultate als die Anwendung des Aether-Alkohols.

Rücksichtlich des Aufschliessens der Silicate hat der Verf. fernere Versuche angestellt und sein Verfahren derart geändert, dass er die Anwendung des Flussspaths verworfen hat und statt

desselben nur Chlorcalcium gebraucht. Da aber die directe Anwendung dieses zerfliesslichen Salzes nicht thunlich ist, so mischt er jetzt 1 Th. des fein pulverisirten aufzuschliessenden Minerals mit 5—6 Th. kohlensaurem Kalk und $^1/_2$ — $^3/_4$ Th. pulverförmigen Salmiaks und erhitzt das Gemenge 30—40 Minuten bis zur hellen Rothgluth. Die Einwirkung des Kalks ist meist vollständig, ohne dass das Gemenge schmilzt und die Alkalien lassen sich sehr leicht trennen, denn man kann sie schon mit blossem Wasser aus der geschmolzenen Masse ausziehen, wenn man letztere zwei bis drei Stunden lang unter steter Erneuerung des Wassers kocht. Filtrirt man, so sind im Filtrat die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden und etwas kaustischer Kalk gelöst, alles Uebrige des Minerals bleibt auf dem Filter. Indessen enthält dieser Rückstand bisweilen noch $^1/_5$—1 p. C. an Alkalien und der Sicherheit halber ist es am besten, ihn noch ein Mal mit seinem halben Gewicht Salmiak im Platintiegel zu glühen und die geglühte Masse mit Wasser wie vorher zu behandeln. Aus der wässrigen Lösung fällt man durch kohlensaures Ammoniak mit der bekannten Vorsicht den Kalk und die etwa vorhandenen andern alkalischen Erden und verfährt dann zur Trennung der Alkalien wie oben beschrieben ist.

Diese Methode des Ausziehens der Alkalien ist aber nicht anwendbar, wenn das Mineral Borsäure enthält. Wie in diesem Fall zu verfahren, will der Verf. in einer spätern Abhandlung mittheilen.

Was die Verhältnisse zwischen dem kohlensauren Kalk und Salmiak anlangt, so hat der Verf. viele derselben geprüft und die oben angeführten hauptsächlich deshalb' am besten gefunden, weil durch sie selbst die am schwersten zersetzbaren Mineralien angegriffen und aufgeschlossen werden und eine zu grosse Menge Chloride, die bei weiterer Analyse hinderlich sind, vermieden wird. Bei dem Aufschliessen ist es immer besser, ein Kohlenfeuer statt der Lampe anzuwenden, damit ein vollständiges Aufschliessen erfolge.

Schliesslich empfiehlt der Verf. neben seiner Methode auch die Aufschliessung mittelst eines Gemisches von 3—4 Theilen kohlensauren Baryts und 2 Theilen Chlorbaryums, welches die

Silicate bei viel niedrigerer Temperatur als kohlensaurer Baryt allein zersetzt; aber dasselbe soll lange nicht so viel leisten, als die Anwendung des kohlensauren Kalks mit Salmiak.

XLVII.

Einwirkung von Phosphor, Schwefel, Arsen und Antimon auf gewisse Arten Salze.

Von

J. W. Slater.

(Chem. Gaz. Aug. 1853. No. 261, p. 329.)

1. Uebermangansaures Kali wird sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch im Kochen durch Phosphor, pulverisirtes Antimon und Arsenik und Schwefel zersetzt; die Einwirkung des Arsens findet augenblicklich statt, Schwefel wirkt vergleichsweise schwach. Mit Phosphor sind die Zersetzungsprodukte Mangansuperoxydhydrat, phosphorsaures und phosphorigsaures Kali, wenn gekocht wurde, sonst dieselben mit Ausnahme des phosphorigsauren Salzes; mit Schwefel entsteht Mangansuperoxydhydrat und schwefelsaures, mit Antimon das Superoxydhydrat und antimonsaures Kali.

2. Chromsaure Salze. Die beiden Kalisalze, das rothe und gelbe, werden durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, es bilden sich phosphorsaures Kali und ein Niederschlag von phosphorsaurem Chromoxyd, doch ist selbst nach einem Jahre die Flüssigkeit noch gefärbt und wird erst durch Kochen völlig zersetzt. Die Lösung des zweifach-chromsauren Salzes färbt sich dann grün und enthält neben phosphorsaurem auch phosphorigsaures Kali und phosphorsaures Chromoxyd in freier Phosphorsäure gelöst. Aehnlich ist das Verhalten gegen Arsenik. Schwefel wirkt nicht ein.

Chromsaures Kupferoxyd wird in kochender Lösung durch Phosphor in Kupfer, Phosphorkupfer und phosphorsaures Chrom-

oxyd zerlegt, in der grünen sehr sauren Lösung ist phosphorige Säure, Phosphorsäure und phosphorsaures Chromoxyd enthalten.

Chromsaures Bleioxyd wird beim Sieden mit Phosphor nicht merklich zerlegt. Die Flüssigkeit enthält freie phosphorige und Phosphorsäure, die sich auf Kosten der atmosphärischen Luft gebildet haben und wovon die Phosphorsäure eine beträchtliche Menge chromsaures Bleioxyd löste. Aehnlich verhält sich Arsenik.

3. Chlorsaure Salze. Wird eine Lösung von chlorsaurem Kali mit Phosphor gekocht, so enthält sie dann ein Gemenge von phosphorigsaurem und phosphorsaurem Kali, Chlorkalium und unzersetztes chlorsaures Kali. Mit Arsenik entsteht arsensaures Kali und Chlorkalium.

4. Salpetersaure Salze. Salpetersaure Baryterde wird durch Phosphor im Sieden nicht zerlegt, aber durch Arsenik, indem arsenigsaure Baryterde in freier arseniger Säure sich löst.

Salpetersaures Bleioxyd liefert mit Phosphor gekocht einen weissen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd; durch Arsen wird es nicht angegriffen.

Salpetersaures Kupferoxyd in concentrirter Lösung zersetzt sich, mit Phosphor gekocht, in viel Kupferoxyd und etwas Phosphorkupfer, in verdünnter Lösung liefert es metallisches Kupfer, Phosphorkupfer und Phosphorsäure. Mit Arsenik gekocht zersetzt es sich in arsenigsaures Kupferoxyd.

Auf trocknem Wege zeigte sich Phosphor, der mit gepulvertem zweifach-chromsaurem Kali in einer Röhre eingeschlossen und im Dunkeln aufbewahrt war, nach einigen Wochen mit einer grünen Rinde von phosphorsaurem Chromoxyd überzogen. Arsenik wirkte unter solchen Umständen nicht ein. Bei höherer Temperatur zersetzen sich die chromsauren Salze mit Phosphor und Arsenik leicht und liefern verschiedene nicht näher untersuchte Produkte.

XLVIII.
Darstellung einiger Cadmiumverbindungen.

Von
E. Schüler.

(Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVII, 34.)

Schwefelcadmium in der Form des Greenockits erhielt der Verf. auf folgende Art. Reines, durch Schwefelwasserstoff gefälltes Schwefelcadmium wurde scharf getrocknet und mit dem Fünffachen an kohlensaurem Kali und Schwefel in einem Porcellantiegel, der in einem hessischen Tiegel stand, einer nicht allzu hohen Temperatur ausgesetzt. Nach langsamem Erkalten wurde der Inhalt des Tiegels mit Wasser ausgelaugt und hinterliess reguläre sechsseitige Prismen von Schwefelcadmium, welche in 100 Th. aus 77,9 Cd und 22,1 S bestanden. Eben so deutliche, aber weniger grosse Krystalle bildeten sich, wenn über geglühtes Chlorcadmium Schwefelwasserstoffgas geleitet wurde. Die Prismen hatten in beiden Fällen eine Combination des Hexagondodecaëders. Bei der Darstellung auf dem zuerst angeführten Wege muss die Anwesenheit von Kohle im Gemenge verhütet werden, damit nicht der Bildung von unterschwefligsaurem Kali ein Hinderniss entgegenstehe, sonst erhält man das Schwefelcadmium in Gestalt breiter, gelber, glimmerartiger Blättchen.

Wenn trocknes schwefelsaures Cadmiumoxyd in trocknem Wasserstoffgas geglüht wird, so bildet sich ebenfalls reines Schwefelcadmium und etwas metallisches Cadmium, kein Oxysulfuret, wie dies beim Zink der Fall ist.

Cadmiumoxyd in Octaëdern erhielt der Verf. durch Glühen des salpetersauren Salzes. Es ist bei auffallendem Licht dunkel blauschwarz, bei durchfallendem dunkelbraun mit einem Stich ins Violette; sein Pulver ist dunkelbraun.

Cadmiumchlorür-Ammoniak scheidet sich in mikroskopischen Octaëdern aus, wenn der Ueberschuss von Ammoniak, in welchem Chlorcadmium gelöst war, mit verdünnter Salzsäure abgesättigt wird. Es ist ein feines, in Wasser fast unlösliches

Pulver, welches bei nicht zu hoher Temperatur schmilzt, beim Erkalten krystallinisch erstarrt und bei stärkerem Erhitzen ohne Rückstand sublimirt. Es ist wasserfrei und besteht aus $CdCl + 3NH_3$. Zink liefert diese Verbindung nicht.

Leitet man in eine ammoniakalische Lösung von Chlorcadmium schweflige Säure, so scheidet sich schwefligsaures Cadmium-Ammoniumoxyd als ein krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser noch schwerer löslich ist, als die vorige Verbindung, und aus rhombischen Prismen besteht. In überschüssiger schwefliger Säure löst sich etwas davon, in der neutralen Flüssigkeit aber, aus welcher er sich abschied, ist keine Spur Cadmium mehr enthalten. An der Luft verliert das Salz schwefligsaures Ammoniak; es besteht aus $\dot{C}d\ddot{S} + NH_3\dot{H}\ddot{S}$. Die Unlöslichkeit dieser Verbindung kann nicht als Trennungsmittel des Cadmiums vom Zink angewendet werden, weil sie bei Gegenwart von Zinksalzen löslicher wird.

Cyancadmium erhielt der Verf. als voluminösen Niederschlag, wenn er zu einer nicht zu verdünnten Lösung von Chlorcadmium reines Cyankalium (aus Blausäure und Kalihydrat in Alkohol gelöst, bereitet) hinzufügte. An der Luft ist es unveränderlich, geglüht verliert es kein Wasser und reducirt sich. Es besteht aus CdCy.

Cadmium-Kupfercyanür. Wenn man zu dem mit Blausäure übergossenen Cadmiumoxydhydrat, welches sich nur schwer löst, frisch gefälltes kohlensaures Kupferoxydhydrat zufügt, so lösen sich beide zu einer anfangs farblosen, dann schwach rosenrothen, in der Wärme (bei 20—25° C.) purpurrothen Flüssigkeit. Wird diese etwas concentrirt, so scheiden sich schmutzig braunrothe Krystalle ab, welche aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, rosenrothe, glasglänzende, geschobene vierseitige Säulen darstellen. Sie sind bis 150° C. unveränderlich, werden bei höherer Temperatur matt und dann schmelzen sie zu einer braunen Flüssigkeit, welche unter Abgabe von Cyanwasserstoff und Cadmium sich zerlegt. Aus der Lösung der Krystalle wird durch Schwefelwasserstoff Schwefelcadmium, durch Salzsäure Kupfercyanür, durch Kali ein Theil des Kupfers gefällt. Die Verbindung löst sich nur in heisser concentrirter Salzsäure völlig, in Ammoniak und Kali gar nicht, überhaupt ist sie schwer

erstörbar auf nassem Wege. Die Analyse, durch Glühen mit alpeter bewerkstelligt, lieferte als Zusammensetzung im Mittel is drei Analysen:

			Berechnet.
Cd	45,51	Dies entspricht	44,1
Cu	24,51	2CdCy + CuCy	25,0
Cy	29,98		30,9

Cadmium-Kupfercyanid. Lässt man eine Lösung von Blausäure, welche neben Kupferoxydhydrat Cadmiumoxydhydrat enthält, i der Luft langsam verdunsten, so erhält man nach einiger Zeit rblose, schiefe, vierseitige Prismen von lebhaftem Glanz. Diese rfallen, unter Verlust von 18,4 p. C. zu einem feinen Mehl, rlieren dabei Wasser und Blausäure und zersetzen sich bei iherer Temperatur unter Verflüchtigung von Cadmium und interlassung einer dunkel gelbbraunen Substanz.

Sie enthalten im Mittel aus drei Analysen in 100 Th.:

			Berechnet.
Cd	50,01	Dies entspricht	50,43
Cu	14,07	2CdCy + CuCy	13,87
Cy	35,92		35,70

Quecksilber-Cadmiumcyanür bildet quadratische Prismen, ie luftbeständig sind, in kaltem Wasser sich leicht lösen, von erdünnten Säuren und concentrirter Kalilauge völlig zersetzt erden und bei erhöhter Temperatur alles Quecksilber als solches bgeben.

Sie enthielten in 100 Th.:

			Berechnet.
Cd	19,47	Dies entspricht	20,4
Hg	56,09	2CdCy + 3HgCy	55,2
Cy	24,44		24,4

Versuche zur Darstellung des Cadmiumäthyls nach der bekannten Methode lieferten krystallisirte Verbindungen von Jodadmium und eine bei 0° condensirbare Gasart, welche der Verf. ir das isolirte Aethyl hält.

XLIX.
Notizen.

1) *Ueber das angeblich neue Element Thalia.*

Von Lawr. Smith.

(Sill. Amer. Journ. Vol. XVI, No. 46, p. 95.)

Vor ungefähr 14 Monaten kündigte Dr. Owen (s. dies. Journ. LVI, 377) die Entdeckung einer neuen Erde in einem seifenartigen Mineral aus den Mandelstein-Trapps am nördlichen Ufer des obern Sees an. Einige Monate nach dieser Anzeige erhielt ich 2 oder 3 Grm. des Minerals von Dr. Owen und konnte bei der Analyse kein neues Element entdecken. Indessen bedurfte es mehr Mineral zu einer genauern Untersuchung und dieses verschaffte mir Herr Dr. Genth zugleich mit etwas der neuen Erde, Thalia genannt. Beide habe ich mit grosser Sorgfalt geprüft und gefunden, dass der Thalit nichts als Saponit und die Erde nichts als Magnesia mit etwas Kalkerde verunreinigt ist.

Dass die neutrale Lösung der Erde durch oxalsaures Ammoniak eine Fällung gab, scheint über die Ansicht von ihrer Natur entscheidend gewesen zu sein. Aber es ist irrig, zu glauben, dass oxalsaures Ammoniak eine neutrale, ja selbst eine schwach saure Lösung von Magnesiasalzen nicht fälle, und zwar nach den Umständen mehr oder weniger schnell. Man muss oft besondere Aufmerksamkeit auf die Fällung des oxalsauren Kalks anwenden, wenn Magnesia in reichlicher Menge anwesend ist. Dies ist ein Gegenstand, der von den Analytikern nicht immer gehörig berücksichtigt wird.

2) *Analyse der Asche von Erica carnea und Calluna vulg.*

Von C. F. Röthe.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 118.)

Die *Erica carn.* wächst in den Lechthalebenen, die *Calluna vulg.* in den Wäldern der Hügelreihen des Lech und der Wertach.

Der Verf. hat die Bodenarten beider Standorte untersucht, um einen Aufschluss über die verschiedenen mineralischen Bestandtheile jener Pflanzen zu bekommen.

Der Boden, auf welchem *Erica carn.* wächst, ist feucht schwarz, trocken graulich; er gab an Wasser ab $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dddot{S}$, Cl und Humussubstanz, auch Spuren von $\dot{K}$, NH_3, $\dot{Na}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$. Die Humussubstanz wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt und für je 58 Th. Kohlenstoff 100 Humus berechnet. Das von der geglühten Erde in kochender Salzsäure Unlösliche war eisenhaltiger Sand.

Der lufttrockne Boden enthielt in 100 Th.:

$\overline{\dddot{Fe}}$	0,553
$\overline{\dddot{Al}}$	0,113
$\dot{Ca}\ddot{C}$	37,160
$\dot{Mg}\ddot{C}$	16,666
$\dot{H}$	7,650
Humus	2,190

Der Boden, auf welchem *Calluna vulg.* wächst, war gelblich, reagirte schwach sauer, gab an Wasser $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dot{K}$, $\dot{Na}$, NH_3, $\dddot{S}$, Cl und organische Substanz ab; an Salzsäure $\dot{Fe}$, $\overline{\dddot{Fe}}$, $\overline{\dddot{Mn}}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$. Das in Salzsäure Unlösliche bestand aus Thon, mit Quarzkörnern und Glimmerblättchen.

Der lufttrockne Boden enthielt in 100 Th.:

$\overline{\dddot{Fe}}$	2,853
$\overline{\dddot{Mn}}$	0,023
$\overline{\dddot{Al}}$	4,710
$\dot{Ca}$	0,140
$\dot{Mg}$	0,086
$\dot{H}$	13,200
Humus	3,070

Die im Juni gesammelte *Erica* verlor bei 100° 48,753 p. C. Wasser, der getrocknete Rückstand gab 2,66 p. C. Asche.

Die Ende August gesammelte *Calluna vulg.* verlor bei 100° 55,55 p. C. Wasser und enthielt trocken 6,351 p. C. Asche.

Die Zusammensetzung der Asche, nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand, war in 100 Th.:

	Erica carn.	*Calluna vulg.*
$\dot{K}$	21,945	10,653
$\dot{Na}$	1,457	0,855
$\dot{Ca}$	32,069	12,019
$\dot{Mg}$	14,277	6,701
$\dddot{\overline{Fe}}$	3,441	4,953
$\dot{Mn}\dddot{\overline{Mn}}$	Spur	4,079
$\dddot{P}$	5,433	10,890
$\dddot{S}$	5,442	1,730
NaCl	3,569	—
$\dddot{Si}$	12,379	48,079
	100,012	99,959

---

3) *Ozonisirung des Terpenthin- und Citronenöls.*

Zu seinen frühern Angaben (s. dies. Journ. LIX, 504) über die oxydirende Einwirkung ozonisirter Oele auf Schwefelblei fügt Williams (Chem. Gaz. Sept. 1853, No. 261, p. 331) einige neue Versuche und eine Modification rücksichtlich des Citronenöls.

Wenn man ozonisirtes Terpenthinöl destillirt oder eine Zeit lang kocht, so verliert es die oxydirende Eigenschaft, es bekommt sie aber wieder, wenn man es unverkorkt 24 bis 48 Stunden der Luft aussetzt.

Der schwach gelbliche Rückstand von der Destillation hat mehr als das doppelte Bleichvermögen als das farblose Destillat. Freier Sauerstoff ist während der Destillation nicht zu bemerken und wahrscheinlich verbindet er sich, wenn er die Ursache der Ozonisirung ist, während des Erhitzens mit den Elementen des Terpenthinöls zu Harz.

Citronenöl, welches in der oben angeführten Mittheilung der Verf. für nicht oxydirend ausgiebt, erlangt diese Eigenschaft nach sehr langer Aussetzung an die Atmosphäre auch, nur wirkt es, verglichen mit dem Terpenthinöl, sehr schwach.

---

4) *Die Anwesenheit der Ameisensäure in menschlichen Secretionen*

at Dugald Campbell (Chem. Gaz. 1858, Aug. No. 260, .310) in mehreren Fällen entdeckt, namentlich in ausgebrochenen assen phtisischer Kranken. Die Methode der Analyse war folnde: Das Erbrochene wurde in einer kleinen Retorte im asserbade so lange destillirt, als noch ein saures Destillat erging. Dieses wurde dann mit Soda neutralisirt, im Wasserde zur Trockne gedampft und diese Operation so lange wierholt, als noch ein Geruch sich zeigte. Zuletzt wurde der ockne Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Phosorsäure destillirt und das Destillat mit den üblichen Reagentien f Ameisensäure geprüft.

Diese Säure wurde gefunden:

1) In dem Erbrochenen eines männlichen und weiblichen tisischen Patienten, welches von strohgelber Farbe, stark sauer d dem Geruch nach saurem Brod war.

2) In dem Erbrochenen eines 10-jährigen Knaben, der Keuchhusten litt. Die Masse war dunkler und nicht so ner.

3) In dem Erbrochenen mehrer sonst gesunder Personen, i denen nicht durch Arzneien Erbrechen erregt war.

Nun untersuchte der Verf. auch den Urin und zwar in der eise, dass frischer, von Gesunden entlehnter Urin zu einem ertel abdestillirt und das Destillat mit Phosphorsäure u. s. w. e oben behandelt wurde.

In allen Fällen fand er ein wenig Ameisensäure, obwohl rmuthlich ein Antheil dieser Säure im Rückstand der ersten stillation zurückgeblieben war.

5) *Empfindlichkeit der salicyligen Säure und Salicylsäure für Eisenoxyd.*

Armand Dollfus (*Journ. de Pharm. et de Chim. t. XXIV, Sér. 3, p. 202*) hat Versuche angestellt über die Empfindlichkeit der Reaction von salicyliger Säure und Salicylsäure auf Eisenoxyd, und gefunden, dass namentlich die letztere der beiden Säuren ein viel empfindlicheres Reagens ist als Rhodankalium. Bei einer 64,000-fachen Verdünnung einer Eisenoxydlösung brachten salicylige Säure und Salicylsäure noch eine sehr merkliche violette Färbung hervor, während Rhodankalium in gleich stark verdünnten Lösungen nur eine äusserst schwache Reaction zeigte. Bei 128,000-facher Verdünnung brachte Rhodankalium durchaus keine Färbung hervor, während die genannten Säuren noch immer sehr deutlich reagirten; ja sogar bei einer 572,000-fachen Verdünnung, wo, abgesehen vom Schwefelammonium, kein bekanntes Reagens mehr wirkt, ward die Gegenwart des Eisens noch durch einen violetten Schimmer dargethan. Dollfus empfiehlt daher selbige Reagentien zum Gebrauch in den Laboratorien, um Spuren von Eisenoxyd nachzuweisen (Eisenoxydul-Lösungen erleiden keine Färbung). Dabei bemerkt er jedoch, dass die Gegenwart freier Säuren, sogar der Essigsäure, die Reaction der salicyligen Säure und der Salicylsäure verhindert, was bei Rhodankalium nicht der Fall ist. Und ausserdem bleibt die Reaction auch aus, wenn das Eisenoxyd an nicht-flüchtige, organische oder unorganische Säuren gebunden ist; in diesem Falle zeigt sich jedoch auch Rhodankalium wirkungslos.

L.

Versuche über die Trennung des Zinn's von andern Metallen.

Von

J. Löwenthal.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Fresenius in Wiesbaden.)

Schon früher versuchte ich in einer Abhandlung „Ueber die Bestimmung des Zinnoxyds" (s. dies. Journ. Bd. LVI, S. 366.) die quantitative Bestimmung des Zinnoxyds neben andern Körpern, welche mir jedoch bei dem Kupferoxyd und der Arsensäure nur unvollständig gelang.

Auf Anregen des Herrn Prof. Fresenius setzte ich meine Versuche hierüber fort, und theile deren Resultate im Folgenden mit.

1. *Darstellung der normalen Zinnlösung.*

Zu diesem Zwecke wurden 60 Grm. festes gewässertes Zweifachchlorzinn mit 30 Grm. reiner Salzsäure von 1,13 spec. Gew. und ca. 800 C. C. Wasser gelöst. Der Gehalt dieser Lösung an Zinn, resp. Zinnoxyd, wurde durch doppelte Analyse (deren Differenz nicht mehr als 0,006 p. C. betrug) ermittellt. Da diese Lösung jedoch im Verlauf meiner Arbeit mehrmals erneuert werden musste, so benöthigte dies auch eine jedesmalige Wiederholung der Gehalts-Bestimmung, deren Resultat daher bei jeder Nummer angeführt ist.

2. Trennung des Zinns von den Alkalien und dem Ammon.

Die Ausführbarkeit der Trennung des Zinns vom Kali und Natron durch schwefelsaures oder salpetersaures Ammon, sowie vom Ammon durch die correspondirenden Kali- oder Natron-Salze ergiebt sich aus der von mir befolgten Methode von selbst, weshalb die nähere Ausführung derselben hier übergangen werden kann.

3. Trennung des Zinns vom Baryt.

Von der unter 1 beschriebenen Lösung, deren Gehalt an Zinnoxyd 3.086 p. C. betrug, wurden 19.9210 Grm. mit 2 Grm. krystallisirten Chlorbaryums, in Wasser gelöst, gemischt und ohne Erwärmen mit salpetersaurem Ammon gefällt. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen wog der Niederschlag von

SnO_2 0,6139 Grm., entsprechend
3,081 p. C.
soll sein 3,086 „ „
Differenz 0,005 p. C.

Bemerkung. Da der Niederschlag von Zinnoxydhydrat durch seine gelatinöse Beschaffenheit das Auswaschen erschwert, so wird durch öftere sorgfältige Decantation der Zweck am Besten erreicht.

4. Trennung des Zinns vom Kalk.

20,7130 Grm. der bei 3 angewandten Lösung mit Chlorcalcium (durch Lösung von 1 Grm. kohlensauren Kalk in Salzsäure erkalten) versetzt und mit salpetersaurem Ammon kalt gefällt, ergaben:

SnO_2 0,6349 Grm., entsprechend
3,065 p. C.
soll sein 3,086 „ „
Differenz 0,021 p. C.

5. Trennung des Zinns von der Magnesia.

Die hierzu verwendete Zinnlösung enthielt 2,996 p. C. Zinnoxyd.

19,6380 Grm. dieser Lösung wurden mit der wässrigen Lösung von 2 Grm. schwefelsaurer Magnesia versetzt, der entstandene Niederschlag durch Salzsäure gelöst, und sodann mit schwefelsaurem Natron kalt gefällt.

Der Niederschlag wog 0,5895 Grm., entsprechend

	3,001	p. C. Zinnoxyd
soll sein	2,996	„ „
Differenz	0,005	p. C.

Die Genauigkeit des erhaltenen Resultates, sowie die von keiner Schwierigkeit begleitete Ausführbarkeit dieser Methode lässt die Anwendung von schwefelsaurer Magnesia als Fällungsmittel für Zinnoxyd in einigen Fällen wohl als geeignet erscheinen.

6. Trennung des Zinns von der Thonerde.

21,9660 Grm. der bei 5 angegebenen Lösung mit 5 Grm. Alaun gemischt und mit Salzsäure bis zum Verschwinden der entstandenen Trübung versetzt, gaben, durch kalte Fällung mit Glaubersalz-Lösung einen Niederschlag = 0,6646 Grm., entsprechend

	3,001	p. C. Zinnoxyd
soll sein	2,996	„ „
Differenz	0,005	p. C.

7. Trennung des Zinns vom Mangan.

Die hierzu verwendete Zinnlösung enthielt 2,897 p. C. Zinnoxyd.

2,5 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Manganoxydul mit 20,3040 Grm. obiger Lösung gaben — bei kalter Fällung mit Glaubersalzlösung — einen Niederschlag = 0,5873, entsprechend

	2,892	p. C. Zinnoxyd
soll sein	2,897	„ „
Differenz	0,005	p. C.

Das Auswaschen hierbei wurde vollkommen durch Dekantiren bewerkstelligt. Der Niederschlag liess vor dem Löthrohr noch eine geringe Spur Mangan erkennen.

Bei einem zweiten Versuche zur Trennung des Zinns vom Mangan wurde der durch Glaubersalz entstandene Niederschlag, nach wiederholtem Auswaschen, mit einer Lösung von 10 C. C. concentrirter Schwefelsäure und ca. 250 C. C. Wasser einige Zeit gekocht, abfiltrirt und gut ausgewaschen.

2,5 Grm. schwefelsaures Manganoxydul mit 21,5840 Grm.

Zinnlösung (welche 3,086 p C. Zinnoxyd enthielt) gaben 0,6618, entsprechend

	3,066 p. C. Zinnoxyd
soll sein	3,086 „ „
Differenz	0,020 p. C.

Zur Vermeidung eines Verlustes an Zinnoxyd ist eine genügend verdünnte Schwefelsäure nöthig. Mangan konnte in dem Niederschlage nicht nachgewiesen werden.

8. *Trennung des Zinns vom Eisen.*

Die Trennung des Zinns vom Eisen, im Zustande des Chlorids wie des Chlorürs, zeigte sich, nach der von mir befolgten Methode, als unausführbar, indem bei Eisenchlorid, wenn solches im Ueberschuss mit Zinnchlorid gemischt wurde, gar keine Fällung durch Glaubersalz bewirkt wurde, während bei Ueberschuss von Zinnchlorid zwar alles Zinnoxyd, jedoch mit Eisenoxyd gemischt, niederfiel. Bei dem Eisenoxydul war die Schwierigkeit, die Oxydation desselben völlig zu verhindern, das Haupthinderniss der Ausführbarkeit der fraglichen Methode.

9. *Trennung des Zinns vom Zink.*

0,5 Grm. Zink wurden in Salzsäure gelöst, mit 18,678 der bei 5 angegebenen Zinnlösung vermischt, und gaben, nach Fällung mit Glaubersalz etc.

	0,5592 Grm.	Zinnoxyd
entsprechend	2,994 p. C.	„
soll sein	2,994 „ „	„
Differenz	0,002 p. C.	

Das Auswaschen geschah hier nach öfterem Dekantiren, wie bei der 2. Methode der Trennung vom Mangan, durch Behandeln mit verdünnter Säure, indem der Niederschlag mit einer Mischung von 21 C. C. Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) und 200 C. C. Wasser gekocht und dann erst abfiltrirt wurde.

Da die Salpetersäure beim Kochen alles Zinnoxyd fallen lässt, so verdient dieselbe der Schwefelsäure gegenüber den Vorzug. Bei weitem ungenauere Resulsate wurden erhalten, als das Auswaschen mit Säure unterblieb:

1 Grm. Zink mit 23,825 Grm. einer Zinnlösung von 2,897 p. C. Gehalt gaben 0,7012 Grm. Zinnoxyd
entsprechend 2,941 p. C. „
soll sein 2,897 „ „ „
Differenz 0,044 p. C.

10. Trennung des Zinns vom Nickel.

1,6 Grm. schwefelsaures Nickeloxydul mit 20,924 Grm. der bei 3 angewendeten Zinnlösung versetzt, wurden, nach Lösung des entstandenen Niederschlags in Salzsäure, mit Glaubersalz gefällt etc. Das Auswaschen geschah wie beim Zink.

Erhalten 0,6465 Grm. Zinnoxyd
entsprechend 3,089 p. C. „
soll sein 3,086 „ „ „
Differenz 0,003 p. C.

In dem erhaltenen Niederschlage konnte vor dem Löthrohr kein Nickel nachgewiesen werden.

Auch hier zeigte sich das Auswaschen mit verdünnter Säure äusserst vortheilhaft, indem im andern Falle, wie aus Nachfolgendem zu ersehen, die Resultate eine viel bedeutendere Differenz ergaben:

1 Grm. schwefelsaures Nickeloxydul mit 20,064 Grm. Zinnlösung von 2,996 Gehalt versetzt,

gaben 0,6107 Grm. Zinnoxyd
entsprechend 3,043 p. C. „
soll sein 2,996 „ „ „
Differenz 0,047 p. C.

11. Trennung des Zinns vom Kobalt.

Da sich das Kobalt dem Nickel fast ganz analog verhielt, indem auch hier beim Auswaschen mit Salpetersäure das Resultat ziemlich genau ausfiel, so übergehe ich die speciellen Angaben.

12. Trennung des Zinns vom Kupfer.

1 Grm. Kupfer in Königswasser gelöst, mit 18,3960 Zinnlösung von 2,897 p. C. Gehalt gemischt, und mit Glaubersalz gefällt, gaben, nach Behandlung des Niederschlags mit Salpetersäure (siehe 9):

0,5345 Grm. Zinnoxyd
entsprechend 2,905 p. C. „
soll sein 2,897 „ „ „
Differenz 0,008 p. C.

Das geglühte Zinnoxyd, mit Salzsäure gekocht, liess im Filtrat mit Ferrocyankalium nur eine geringe Spur Kupfer erkennen. Zu einer auf dieselbe Weise ausgeführten Analyse wurden verwendet:

0,5 Grm. Kupfer und 20,018 Grm. Zinnlösung von 3,086 p. C. Gehalt.

Erhalten	0,6187 Grm.	Zinnoxyd,
entsprechend	3,090 p. C.	"
soll sein	3,086 " "	"
Differenz	0,004 p. C.	

Auch hier zeigte sich die Anwendung von Säure zum Auswaschen als nöthig, wie aus Folgendem hervorgeht, wobei dieselbe unterblieb.

0,5 Grm. Kupfer und 21,7775 Grm. Zinnlösung von 2,897 p. C. lieferten

	0,6456 Grm.	Zinnoxyd,
entsprechend	2,964 p. C.	
soll sein	2,897 " "	
Differenz	0,067 p. C.	

LI.

Versuche über das Vorkommen von Cyankalium in der bei der Blutlaugensalzfabrikation erhaltenen Schmelze.

Von

August Reimann aus Pforzheim.

(Ausgeführt im Laboratorium des Herrn Prof. Fresenius in Wiesbaden.)

Die von Liebig aufgestellte Ansicht, dass in der Blutlaugenschmelze noch kein Ferrocyankalium sondern nur Cyankalium enthalten ist, wurde, wie bekannt, von vielen Chemikern wie: Gmelin, Runge und Andern bestritten, indem sie sich auf von ihnen angestellte Versuche mit Schmelzen aus verschiedenen Fabriken stützten. Da die durch solche Arbeiten bis jetzt erlangten Resultate so sehr differiren, so veranlasste mich

Herr Prof. Fresenius Versuche mit Schmelzen aus verschiedenen Fabriken und über das Verhalten der verschiedenen in der Schmelze enthaltenen Körper zu einander bei Gegenwart von Wasser vorzunehmen.

I. *Untersuchung einer Schmelze aus der Fabrik bei Buxweiler, Depart. du Bas-Rhin.*

Diese Schmelze schien bei sehr hoher Temperatur erzeugt worden zu sein, war sehr hart und zeigte im Bruche kleine Krystalle von Schwefeleisen.

1. Die in kleine Stücke zerschlagene Schmelze wurde in einem gläsernen Extractor so lange mit Alkohol von 36° Beaumé ausgezogen, bis derselbe nur noch wenig aus der Masse aufnahm.

Der weingeistige Auszug enthielt Schwefelcyankalium, viel Cyankalium und etwas Aetzkali.

2. Die mit Alkohol unvollkommen extrahirte Schmelze wurde alsdann in demselben Apparate mit kaltem destillirten Wasser ausgezogen.

Die zuerst ablaufende Flüssigkeit enthielt viel Cyankalium, Schwefelkalium, kohlensaures Kali, ferner Schwefelkupfer in Cyankalium gelöst, als zufälligen Bestandtheil, und endlich geringe Spuren von Ferrocyankalium.

Der zweite wässrige Auszug enthielt genau dieselben Bestandtheile, nur war die Menge von Ferrocyankalium etwas bedeutender, als beim ersten Auszug.

Der mit Wasser vollkommen ausgewaschene Rückstand der Schmelze bestand hauptsächlich aus Kohle, Schwefeleisen, metallischem Eisen und etwas Kohlenstoffeisen.

3. Ein Theil der Schmelze wurde während 24 Stunden bei Luftabschluss mit kaltem destillirten Wasser digerirt.

Der erhaltene Auszug enthielt neben Cyankalium auch schon ziemlich viel gebildetes Ferrocyankalium.

4. Ein Stück der befeuchteten Schmelze wurde in einem geschlossenen Apparate in einem Kohlensäurestrom behandelt und die entweichenden Gase durch angesäuerte Silbersolution geleitet, wobei sich neben Schwefelsilber auch Cyansilber niederschlug, während Kohlensäure aus einer Lösung von Ferrocyankalium und Schwefelcyankalium durchaus keine Blausäure ent-

wickelte, woraus deutlich hervorgeht, dass in der Schmelze Cyankalium enthalten war.

5. Ein weiterer Theil der Schmelze wurde in einem Kolben bei einer Temperatur von ca. 50° mit Wasser ausgezogen, wobei sich eine äusserst geringe Ammoniakentwicklung zeigte.

Der erhaltene Auszug enthielt neben etwas Cyankalium viel gebildetes Ferrocyankalium.

6. Eine weitere Menge wurde in einer Retorte mit Wasser übergossen und längere Zeit im Kochen erhalten, wobei eine sehr starke Ammoniakentwicklung stattfand.

Der erhaltene Auszug enthielt sehr viel Ferrocyankalium.

7. Ein Theil der Schmelze wurde auf dem Wasserbade in einem kleinen Gasentwicklungsapparat mit destillirtem Wasser digerirt und das entweichende Gas zuerst durch Wasser und dann durch eine mit Asbest, der mit Salzsäure befeuchtet war, angefüllte Röhre geleitet.

Nach 24 Stunden entwickelte die Lösung der Schmelze mit saurem chromsauren Kali (um den Schwefelwasserstoffgeruch zu entfernen) und Schwefelsäure versetzt, noch Blausäure. Nach 48 Stunden ebenfalls, auch hatte die Flüssigkeit einen schwach ammoniakalischen Geruch. Nach 3 Tagen, nach 5 Tagen und nach 6 Tagen konnte man dasselbe beobachten. Nach 7 Tagen konnte man noch deutlich Cyankalium in der Flüssigkeit nachweisen und einen deutlichen Geruch nach Ammoniak wahrnehmen.

8. Der auf diese Weise 7 Tage lang behandelten Schmelze wurde frisch gefälltes Schwefeleisen, durch Ausfällen einer Eisenvitriollösung mit Schwefelammonium erhalten, zugesetzt.

Nach 24 Stunden enthielt die Flüssigkeit kein Cyankalium mehr.

9. Etwa 20 Gramme der Schmelze wurden in demselben vorhin erwähnten Apparate im Wasserbad mit etwa 3 Grammen geschmolzenem Aetzkali und Wasser digerirt.

Nach 24 Stunden enthielt die Lösung noch Cyankalium. Nach 48 Stunden ebenfalls. Nach 4 Tagen gleichfalls und es trat ein schwach ammoniakalischer Geruch in der Flüssigkeit auf. Nach 6 Tagen ebenfalls, jedoch war der Geruch nach Ammoniak viel stärker. Nach 7 Tagen ebenfalls.

10. Der in 9 genannten Masse wurde nun frisch gefälltes
:hwefeleisen zugefügt, wodurch schon nach 24 Stunden alles
yankalium in Ferrocyankalium umgewandelt ward.

II. Untersuchung einer Schmelze aus einer deutschen Fabrik.

Diese Schmelze schien bei minder hoher Temperatur ge-
hmolzen zu sein, war leicht zerreiblich, zum Theil porös und
ıthielt durchaus keine krystallinischen Gebilde im Bruche.

1. Sie wurde auf oben angegebene Weise mit Alkohol von
i⁰ B. ausgezogen.

Der so erhaltene weingeistige Auszug enthielt viel Cyan-
lium, etwas Schwefelcyankalium und Aetzkali.

2. Die mit Weingeist ziemlich ausgezogene Masse wurde
sdann, wie in I, mit kaltem destillirten Wasser ausgezogen.

Der wässrige Auszug enthielt viel Cyankalium, Ferrocyan-
lium wenig Schwefelcyankalium und wenig Schwefelkalium.

Der Rückstand enthielt neben Kohle und metallischem Eisen
ɔch viel Schwefeleisen.

'I. Proben, vorgenommen mit dem mit Wasser vollkommen ausgewaschenen Rückstande der oben angeführten Buxweiler Schmelze.

1. Eine Probe wurde auf dem Wasserbad mit Cyankalium
nd Wasser digerirt, und enthielt nach 1 Tage noch Cyankalium,
ach 2 Tagen desgleichen, jedoch hatte sich auch schon Ferro-
yankalium gebildet.

2. Eine weitere Probe wurde mit dem wässrigen Auszuge
erselben Schmelze digerirt und enthielt nach 3 Tagen noch
'yankalium, jedoch war schon Ferrocyankalium gebildet.

IV. Proben, vorgenommen mit reinem Cyankalium.

1. Reines Cyankalium (nach Liebig's Vorschrift bereitet)
wurde mit frisch gefälltem Schwefeleisen und Wasser digerirt.

Die Flüssigkeit enthielt nach 18 Stunden noch Cyankalium,
ıach 2 Tagen war jedoch alles Cyankalium verschwunden.

2. Reines Cyankalium wurde mit frisch gefälltem Schwefel-
'isen, Aetzkali und Wasser digerirt.

Die Flüssigkeit enthielt nach 24 Stunden kein Cy kalium mehr.

Nach diesen Versuchen bestätigt sich vollkommen die A sicht, dass in der noch warmen Schmelze nie Ferrocyankali enthalten ist, sondern dass letzteres sich erst durch Einwirk von Wasser oder feuchter Luft auf die Schmelze bildet. kam es denn wohl auch, dass die von mir untersuchte deuts Schmelze mehr gebildetes Ferrocyankalium enthielt, als die B weiler Schmelze, da erstere poröser und nur in einem gewöl lichen Pulverglase transportirt und aufbewahrt worden war dadurch der Luft mehr Zutritt gestattete, während die Buxwei Schmelze sehr hart und in eine Blechkapsel eingelöthet w In einem Auszuge der letzteren, bei welchem die Schmelze sehr kurze Zeit mit dem Auslaugewasser in Berührung gewe war, konnte ich in der That nur geringe Spuren von Ferrocy kalium nachweisen. Von der in ungleichem Masse stattgehab Einwirkung feuchter Luft mögen dann wohl auch die so se abweichenden Resultate verschiedener Chemiker herrühren. Ferner scheint aus obigen Versuchen hervorzugehen, dass hauptsächlich das fein zertheilte amorphe Schwefeleisen welches die rasche Umwandlung des Cyankaliums in Ferrocya kalium bewirkt, während das krystallisirte Schwefeleisen (wie in manchen bei sehr hoher Temperatur erzeugten Schmel vorkömmt), bedeutend langsamer wirkt. Es wird daher ein G halt der Schmelze an Schwefelkalium für die Blutlaugensalza beute immer günstig sein, indem dadurch beim Zusatz von Eise vitriol während des Auslaugens frisch gefälltes Schwefeleis gebildet wird, was das Cyankalium der Schmelze vorzugswei rasch in Ferrocyankalium überführt. Ausserdem wird ei Temperatur von 70—80° C. wohl die günstigste sein zum Au laugen der Schmelze, indem bei einer solchen die Ammonia bildung noch sehr gering ist und das Wasser, vermöge sei erhöhten Temperatur, doch schon eine bedeutende Quantität v Salzen aufzulösen vermag. — Dass die Anwesenheit von Ae kali die Umwandlung des Cyankaliums in Blutlaugensalz begün tigt, scheint unzweifelhaft.

LII.
Prüfung der englischen Schwefelsäure auf einen Bleigehalt.

Von

J. Löwenthal.

Man versetzt eine Probe der zu prüfenden concentrirten Säure mit ein oder 2 Tropfen Salzsäure, wodurch, wenn Blei vorhanden ist, an der Berührungsstelle der beiden Säuren sogleich eine sehr deutlich wahrnehmbare weisse Wolke entsteht, und beim Umschütteln eine starke weisse Trübung sich bildet, die auf Zusatz von mehr Salzsäure wieder verschwindet. Durch Versuche, die ich mit chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure anstellte, überzeugte ich mich, dass nur Blei, aber keiner der andern, in der käuflichen Schwefelsäure als Verunreinigung vorkommender Körper, diese Reaction hervorrufen kann, und es ist daher bei dieser Prüfung, die ausserdem sehr empfindlich ist, kein Irrthum möglich. Der Niederschlag ist ohne Zweifel Chlorblei, doch habe ich ihn bis jetzt nicht näher untersucht, wohl aber einen Bleigehalt darin nachgewiesen.

LIII.
Sehr empfindliches Reagens zur Entdeckung einiger reducirender Körper, wie Zinnchlorür, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff etc.

Von

J. Löwenthal.

Die Reagensflüssigkeit ist eine frisch bereitete verdünnte Lösung von Ferridcyankalium, vermischt mit einigen Tropfen oxydulfreier Eisenchloridlösung.

Bringt man hiervon in eine Flüssigkeit, die Zinnchlorür, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien enthält, so entsteht sogleich ein blauer Niederschlag, oder eine blaue Färbung. (Bei Schwefelalkalien und schwefligsauren Salzen ist natürlich ein Zusatz von Salzsäure nothwendig.) Dieselbe kommt selbst dann noch sogleich zum Vorschein, wenn die Menge des vorhandenen reducirenden Stoffes so gering ist, dass derselbe, durch die bis jetzt dafür bekannten, empfindlichsten Prüfungsmittel, wie resp. Goldlösung, Nitroprussidnatrium etc. nicht mehr angezeigt wird. Arsenige Säure, Antimonchlorür und salpetersaures Quecksilberoxydul zeigen dieses Verhalten nicht. — Es lässt sich diese Prüfung natürlicher Weise nur da anwenden, wo man im Voraus weiss, dass nur der eine oder andere jener reducirenden Körper vorhanden sein kann, was sehr oft der Fall ist. So lässt sich z. B. sehr gut Zinnchlorid auf Zinnchlorür, Wein*) auf einen Gehalt an schwefliger Säure untersuchen etc.

Auf ähnliche Art kann man Eisenoxyd in einer Flüssigkeit entdecken, worin dieses durch Schwefelcyankalium nicht mehr angezeigt wird, wenn man die betreffende Flüssigkeit mit etwas Ferridcyankaliumlösung mischt und dann eine sehr verdünnte Zinnchlorürlösung hinzugiesst, wodurch sogleich die Blaufärbung eintritt.

LIV.

Ueber das Carolathin.

Von

F. L. Sonnenschein in Berlin.

(Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft Jahrg. 1853.)

Ein in den Steinkohlen vom Pochhammerflöz der Königin Louise Grube zu Zabrze bei Gleiwitz in Oberschlesien aufgefundenes von dem Königlichen Bergmeister Prinzen von Schönaich-

*) In allen Weinen, die ich so prüfte, ergab sich die Anwesenheit schwefliger Säure.

Carolath dem hiesigen mineralogischen Museum eingesandtes, äusserlich dem Honigstein ähnliches neues Fossil wurde mir von dem Herrn Geheimen Oberbergrath Professor Dr. Weiss zur Untertersuchung übergeben.

Dasselbe kommt in einzelnen Trümmern oder als Ueberzug von Kluftflächen vor, theils derb mit einem muschligen Bruch, theils kugelig zusammengehäuft, bald erdig mulmig, von honiggelber bis schmutzig weingelber Farbe, an den Kanten durchscheinend, mit geringem Fettglanz. Es ist sehr spröde, härter als Gyps, unter Kalkspath-Härte, dieselbe jedoch fast erreichend. Krystalle sind nicht beobachtet worden. Specifisches Gewicht nach einer vorläufigen Bestimmung = 1,515.

Im Glaskölbchen erhitzt giebt es bedeutende Mengen Wasser ab, zuweilen mit einer Decrepitation begleitet; bei erhöhter Temperatur färbt sich der Rückstand dunkler und hinterlässt eine schwarze, glänzende, zerreibliche Masse, welche auch beim stärksten Gebläse-Feuer nicht zusammensintert. Das condensirte Wasser reagirt neutral und ist, wenn die Substanz vollständig frei von beigemengten Kohlentheilchen war, vollständig geruch- und farblos ohne brenzliche Beimengungen.

Vor dem Löthrohr verglimmt dasselbe ohne Flamme und zeigt die Reaction auf Thonerde und Kieselsäure. In ätzendem Natron ist dasselbe löslich, durch Chlorwasserstoffsäure wird es zersetzt unter Abscheidung von Kieselsäure und Bildung einer gelblichen Lösung. Dieselbe enthielt ausser Thonerde und einer Kohleverbindung, welche die Färbung bedingte, geringe Menge von Eisenoxyd, sonst war sie frei von andern Bestandtheilen mit Ausnahme von Spuren Phosphorsäure, die durch molybdänsaures Ammoniak angezeigt wurde. Hieraus ergaben sich als wesentliche Bestandtheile

Thonerde
Kieselsäure
Wasser

und eine Kohlenstoff haltende Substanz.

Letztere zu isoliren wurde auf verschiedene Weise, aber bis jetzt ohne Erfolg versucht. Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, kohlensaures Natron, Alkohol, Aether, ätherische Oele so wie Schwefelkohlenstoff waren nicht im Stande, dieselbe abzuscheiden. Sie scheint sehr innig mit der Thonerde verbunden zu sein;

denn wenn das Fossil durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden ist, so ist die Thonerde mit dem organischen Körper in der Lösung, beim Neutralisiren schlägt sich derselbe in Verbindung mit der Thonerde aber wieder nieder. Durch Kochen mit conc. Schwefelsäure zeigt sich weder eine Schwärzung noch ist eine Zersetzung bemerkbar, ebenso wenig wirkt conc. Salpetersäure darauf ein. Bei erhöhter Temperatur wird derselbe ebenfalls sehr schwer zersetzt, indem die Masse beim längern Glühen im Platintiegel, im Sauerstoffgas oder bei dem Schmelzen mit Salpeter oder chlorsaurem Kali noch immer geschwärzt bleibt. Es gelang nur denselben zu zerstören, wenn die Masse zuerst durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und dann stark geglüht wurde.

Die quantitative Analyse ergab an fixen Bestandtheilen: 76,87 und diese bestehen aus:

47,25 $\dddot{\bar{A}}l$

29,52 $\dddot{S}i$.

Beim Erhitzen, welches zuletzt bis 290 Grad gesteigert werden konnte, ohne Zersetzung herbeizuführen, entwichen

15,10 Wasser

jedoch war hierdurch noch nicht alles Hydratwasser ausgetrieben.

Der Gehalt an Kohlenstoff wurde durch die Elementaranalyse ermittelt. Diese war in sofern mit Schwierigkeiten verbunden, als mit Kupferoxyd die Verbrennung nicht gelang, sondern, hierzu die Substanz mit chromsaurem Bleioxyd gemengt im Sauerstoff geglüht werden musste.

Der Kohlenstoffgehalt beträgt:	1,33 C.
Der Wasserstoff:	2,41 H.
Bleibt Sauerstoff:	19,39 O.

Demnach ist die procentische Zusammensetzung des Fossils:

	$\dddot{\bar{A}}l$	47,25	76,87 fixe Bestandtheile.
	$\dddot{S}i$	29,62	
Theils als Wasser theils in Verbindung mit Kohlenstoff	H	2,41	23,13 flüchtige Bestandtheile.
	O	19,39	
	C	1,33	

Da nun der Sauerstoff der Kieselsänre sich zu dem der Thonerde verhält, wie 1 : 1,436 oder annäherungsweise wie 2 : 3,

so könnte man folgende Formel für die Zusammensetzung der fixen Bestandtheile aufstellen:

$$3\,\overset{\dots}{\mathrm{Al}} = 1925{,}40$$
$$2\,\overset{\dots}{\mathrm{Si}} = 1155{,}56$$
$$\overset{\dots}{\mathrm{Al}}_3\overset{\dots}{\mathrm{Si}}_2 = 3080{,}96$$

Hiernach die Zusammensetzung der fixen Bestandtheile berechnet ergiebt:

	Berechnet.	Gefunden.
$\overset{\dots}{\mathrm{Al}}$	48,00	47,25
$\overset{\dots}{\mathrm{Si}}$	28,87	29,62

welches mit den gefundenen Mengen nahe übereinstimmt.

Die flüchtigen Bestandtheile auf eine auch nur annähernd rationelle Formel zurückzuführen, scheiterte bis jetzt an dem Umstande, dass es nicht möglich war festzustellen, wie viel Wasser als solches und wie viel mit dem Kohlenstoff verbunden angenommen werden müsse, da, wie oben schon angedeutet, bei fortgesetztem Erhitzen noch immer ein Verlust an Wasser ohne Zersetzung wahrgenommen wurde.

Betrachtet man die Mengen des Sauerstoffs und des Wasserstoffs, so findet man, dass von dem erstern 0,12 p. C. mehr vorhanden sind als nöthig, um mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden.

Lässt man diesen unbedeutenden Ueberschuss ausser Acht, so findet man, dass ausser dem Hydrat-Wasser eine Kohlenstoffverbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss zu Wasser vorhanden ist, eine Annahme, die dadurch an Wahrscheinlichkeit gewinnt, dass viele huminartige Substanzen, welche mit der Braunkohle im engsten Zusammenhang stehen, ähnliche Zusammensetzung haben.

Nach dem Vorschlage des Herrn Geheimen Raths Weiss werden wir dieses neue, durch die Sorgfalt des Prinzen von Carolath bekannt gewordene Fossil mit dem Namen *Carolathin* bezeichnen.

LV.
Beiträge zur Mineralogie.

Von

F. A. Genth.

(Sillim. Amer. Journ. Vol. XVI, No. 46. p. 81.)

1. Tetradymit.

Vor einigen Jahren entdeckte der Vf. dieses seltene Mineral an einem Fundort in der Grafschaft Dawidson, N. E., ungefähr 5 Meilen westlich von der Washington-Mine. Es findet sich hier in blättrigen, metallisch glänzenden Massen von blei-stahlgrauer Farbe, 1,5 Härte und 7,237 spec. Gew. bei 7° C. Es schmilzt leicht auf Kohle vor dem Löthrohr, färbt die Flamme blau, verbreitet schwachen Selengeruch und giebt um die Substanz weissen und gelben Beschlag.

Da dies Mineral nahe an der Oberfläche sich fand, so war viel davon schon oxydirt und enthielt kohlensaures, tellurigsaures und etwas tellursaures Wismuthoxyd. Mit ihm zugleich kam Gold, Kupferkies, Magneteisen, brauner Hämatit, Epidot, Quarz u. a. vor.

Behufs der Analyse wurde das Mineral erst mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, dann getrocknet und in Königswasser gelöst. Die Schwefelsäure wurde als Barytsalz, welches geglüht und dann wiederholt mit Salzsäure digerirt war, bestimmt. Wismuth und Tellur wurden durch Schwefelwasserstoff gefällt und mit Schwefelammonium digerirt. Die Lösung des Schwefeltellurs in Schwefelammonium dampfte man zur Trockne, behandelte den Rückstand mit Königswasser und fällte nach Entfernung der Salpetersäure das Tellur durch zweifach-schwefligsaures Ammoniak. Das Schwefelwismuth wurde in Salpetersäure gelöst, durch kohlensaures Ammoniak gefällt und geglüht. Aus der von Wismuth und Tellur befreiten Flüssigkeit, die mit Salpetersäure gekocht wurde, schied sich durch Ammoniak Eisenoxyd aus, welches als Schwefelkies berechnet und von der angewandten Substanz in Abzug gebracht wurde.

Die so ausgeführte Analyse ergab in 100 Th.:

Bi	61,351
Te	33,837
S	5,270
Se	Spur
	100,458

Es scheint demnach der Tetradymit die von Berzelius angenommene Zusammensetzung $Bi(TeS)_3$ zu haben, obwohl auch die obige Analyse im Wismuth- und Tellurgehalt von der berechneten nicht unwesentlich abweicht.

2. *Fahlerz (wahrscheinlich ein neues).*

In Mc. Mackin's Grube, Grafschaft Cabarras, N. C., kommt neben Talk, Blende, Schwefelkies und Bleiglanz ein dichtes fast eisenschwarzes Mineral vor, welches in dünnen Splittern kirschroth durchscheinend, von halbmetallischem Glanz, muschligem Bruch und braunrothem Strich ist. Es schmilzt leicht vor dem Löthrohr, giebt Antimon- und Zinkbeschlag, riecht nach Arsenik und schwefliger Säure und hinterlässt eine Kugel von Silber und Kupfer. Die Analyse ergab in 100 Th.

Ag	10,53	AgS	enthalten 11,43 S
Cu	30,73	€uS	
Zn	2,53	ZnS	
Fe	1,42	FeS	
As	11,55	AsS_3	enthalten 14,05 S
Sb	17,76	SbS_3	
S	25,48		

Daraus lässt sich die Formel $5\left\{\begin{matrix}\acute{Ag}\\ \acute{€}\\ \acute{Zn}\\ \acute{Fe}\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}\dddot{Sb}\\ \dddot{As}\end{matrix}\right\}_2$ ableiten.

Vielleicht ist es nur eine Varietät des gewöhnlichen Fahlerzes.

3. *Apophyllit.*

Bekanntlich wird dieses Mineral oft theilweise matt, während ein anderer Theil desselben glasglänzend und durchsichtig bleibt. L. Reakirt untersuchte einen vollkommen glasglänzenden Apophyllit von der Fundy Bay (Neu-Schottland) und fand dessen Zusammensetzung wie Berzelius, nämlich in 100 Th.:

[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	24.7
[illegible]	[illegible]	3.14
[illegible]	[illegible]	1.03
[illegible]	[illegible]	[illegible]

[illegible] Menge Sauer[illegible] [illegible] $\dot{K}\ddot{S}i_2 + 8\dot{C}a\ddot{S}i$ +

4. [illegible]

[illegible] pechschwarze Mineral [illegible] betrachtet, [illegible] Analyse nicht [illegible] und Lanthan. dere[illegible] [illegible] Glühen das bekann[illegible] [illegible] Salpetersäure ei[illegible] [illegible]

LVI.

Wiederholte Prüfung amerikanisch[illegible] Mineralien.

Von

Lawr. Smith u. G. J. Brush.

(Sillim. Americ. Journ. Vol. XVI. pag. 41.)

(Fortsetzung von Bd. LIX, 161.)

Unter den nachstehend aufgeführten Mineralien is[illegible] deren Authenticität nicht ausser allen Zweifel gesetzt [illegible] Methoden der Analyse waren die gewöhnlich üblichen, [illegible] nahme der Alkalien-Bestimmung. Wo Magnesia von vi[illegible] erde und Eisenoxyd zu trennen war, wurde der durch [illegible] niak entstandene Niederschlag dreimal wieder gelöst un[illegible] gefällt, bis er keine Magnesia mehr enthielt.

11. *Chesterlit, identisch mit Orthoklas.*

Dies Mineral findet sich auf Dolomit, aufgewachsen bei Ost-Bradford, Grafschaft Chester. Die Krystalle sind oft Zwillinge und sehr verdreht, so dass die Winkelbestimmung schwierig ist. Einige Messungen lassen vermuthen, dass die Krystalle monoklinoëdrisch sind, da der Winkel der Spaltungsflächen nahezu 90 war. Die physikalischen Merkmale deuten auf Orthoklas, obwohl Erni (*Dana Mineral. 3, edit. p. 678*) als Alkali Natron angiebt. Die Analyse gab folgende Zusammensetzung, welche die des Orthoklas ist.

Si	64,76	65,17
Al	17,60	17,70
Fe	0,50	0,50
Ca	0,65	0,56
Mg	0,30	0,25
K	14,18	13,86
Na	1,75	1,64
Glühverlust	0,65	0,65
	100,39	100,33

Sollte sich die Krystallform triklinoëdrisch ausweisen, so würde es ein Kali-Albit sein.

12. *Loxoklas identisch mit Orthoklas.*

Dieser bei Hammond N.-Y., vorkommende Feldspath ist wegen seiner Spaltungsrichtungen und chemischen Zusammensetzung von Breithaupt zu einer besondern Species gemacht worden, obwohl seine Härte, Krystallform, sein spec. Gew. und die übrigen physikalischen Merkmale die des Orthoklas sind. Die Vff. untersuchten zwei Varietäten, von denen die reinsten Krystalle folgende Zusammensetzung hatten:

Si	66,09	66,31
Al	19,15 (Al + Fe)	18,23
Fe		0,67
Ca	0,94	1,09
Mg	0,21	6,30
K	4,35	4,35
Na	7,81	7,81
Glühverlust	0,20	0,20

Der bedeutende Gehalt an Natron ist übrigens nicht ga ungewöhnlich im Orthoklas. wie die Analysen der Varietäten v Hohenhagen, Bathurst, Laurwig und Frederikswärn beweisen.

13) *Danbury-Feldspathe.*

Der Feldspath. in welchem der Danburit sich findet, beste sowohl aus einem Kali- als aus einem Natron-Feldspath, u zwar sind beide bisweilen so innig verwachsen, dass es schw hält, reine Stücken zur Analyse auszulesen.

Die Analyse ergab:

	Für Oligoklas.		Für Orthoklas.	
$\ddot{Si}$	64,03	63,50	63,80	63,95
$\ddot{\bar{Al}}$	22,37	22,75	18,90	19,05
$\ddot{\bar{Fe}}$	Spuren	Spuren		
$\dot{Ca}$	2,91	3,28	0,80	0,61
$\dot{Mg}$	Spuren	Spuren	0,20	0,20
$\dot{Na}$	10,06	9,37	3,86	3,69
$\dot{K}$	0,60	0,50	11,43	10,95
Glühverlust	0,30	0,21	0,30	0,50
	100,27	99,61	99,29	98,95

14) *Haddam-Albit identisch mit Oligoklas.*

Mit dem Jolit (Cordierit) von Haddam, Conn., kommt ei glasiger Feldspath vor, den man Albit genannt hat. Die Analys zeigte, dass es Oligoklas ist, denn er bestand in 100 Th. aus:

$\ddot{Si}$	63,87	64,64
$\ddot{\bar{Al}}$	21,82	21,98
$\dot{Ca}$	2,14	2,17
$\dot{Mg}$	Spuren	Spuren
$\dot{Na}$	10,18	9,80
$\dot{K}$	0,50	0,50
Glühverlust	0,29	0,29
	98,80	99,38

15) *Greenwood-Glimmer, Biotit.*

Dieses Mineral, welches auch wahrscheinlich v. Kobell al Glimmer von Monroe N.-Y. analysirt hat (s. Kastner's Archi XII, 29.*), ist von Greenwood-Hütte bei Monroe, N.-Y., un

*) Das Citat des Vf. Journ. f. prakt. Chem. XXXVI, 309. betrif v. Kobell's Annal. des Magnesia-Glimmers von Bodenmais, nicht de von Monroe. Anm. d. Redact.

findet sich hier in dunkel olivengrünen breiten Krystallen, deren Zusammensetzung in 100 Th. folgende ist:

	a.	b.
$\dddot{Si}$	39,88	39,51
$\dddot{\bar{Al}}$	14,99	15,11
$\dddot{\bar{Fe}}$	7,68	7,99
$\dot{Mg}$	23,69	23,40
$\dot{K}$	9,11	10,20
$\dot{Na}$	1,12	
$\dot{H}$	1,30	1,35
F	0,95	0,95
Cl	0,44	0,44
	99,16	98,95

Sauerstoffverhältniss von $\dot{R}$: $\dddot{\bar{R}}$: $\dddot{Si}$

in a: 11,31 9,31 20,72

in b: 11,20 9,45 20,35

d. i.: 1 : 1 : 2

Formel $\dot{R}_3 \dddot{Si} + \dddot{\bar{R}} \dddot{Si}$.

16) Biotit von der Grfsch. Putnam, N.-Y.

Dieses in Massen bräunlich-grüne. und im durchfallenden Licht blass gelblich-grüne Mineral ähnelt dem Talk, hat 2—2,5 Härte, 2,8 spec. Gew., ist ganz unelastisch und hat die Zusammensetzung des Biotit, wie die Analyse ergiebt.

$\dddot{Si}$	39,62	30,49
$\dddot{\bar{Al}}$	17,35	17,06
$\dddot{\bar{Fe}}$	5,40	5,21
$\dot{Mg}$	23,85	23,65
$\dot{K}$	8,95	
$\dot{Na}$	1,01	
$\dot{H}$	1,41	
F	1,20	
Cl	0,27	
	99,06	

Sauerstoffverhältniss: $\dot{R}$: $\dddot{\bar{R}}$: $\dddot{Si}$

11,22 9,73 20,58.

17) Margarodit.

Wohl ausgesuchte Stücke dieses Minerals, welches von Lane's Grube, Monroe, Conn. stammte, enthielten in 100 Th.:

$\dddot{Si}$	46,50	45,70
$\overline{\dddot{Al}}$	33,91	33,76
$\overline{\dddot{Fe}}$	2,69	3,11
$\dot{Mg}$	0,90	1,15
$\dot{K}$	7,32	7,49
$\dot{Na}$	2,70	2,85
$\dot{H}$	4,63	4,90
F	0,82	0,82
Cl	0,31	0,31
	99,78	100,09

Diese Zusammensetzung stimmt mit Delesse's Analyse des Margarodits von St. Etienne sehr gut überein.

18) Der Chesterlit-Talk, ein Glimmer.

Mit dem Chesterlit kommt ein Mineral büschelförmig auf Dolomit aufgewachsen vor, welches man für Talk gehalten, das aber ein Glimmer seiner Zusammensetzung nach ist. Es besteht nämlich aus:

$\dddot{Si}$	45,50
$\overline{\dddot{Al}}$	34,55
$\overline{\dddot{Fe}}$	Spur
$\dot{Ca}$	2,31
$\dot{Mg}$	1,08
$\dot{K}$	8,10
$\dot{Na}$	2,35
H und $\ddot{C}$	5,40
	99,29

Vom Kalk und der Magnesia gehört wahrscheinlich ein grosser Antheil dem Dolomit zu.

19) Rhodophyllit, identisch mit Rhodochrom.

Die neue Mineralspecies, welche Genth Rhodophyllit genannt, hat dieselbe Zusammensetzung mit dem Rhodochrom

)ie Analysen stimmen sowohl mit Genth's als auch mit Hermann's Analysen des Rhodochroms überein. Sie lieferten:

$\dddot{Si}$	33,26	33,30
$\dddot{\overline{Al}}$	10,69	10,50
$\dddot{\overline{Cr}}$	4,78	4,67
$\dddot{\overline{Fe}}$	1,96	1,60
$\dot{Mg}$	35,93	36,08
$\dot{K}$ und $\dot{Na}$	0,35	0,35
$\dot{H}$	12,64	13,25
	99,61	99,75

ınd dies entspricht der Formel $4\dot{R}_3\dddot{Si}+\overline{\overline{R}}_2\dddot{Si}+10\dot{H}$, welche ıuch Genth, aber mit 1 Atom Wasser weniger, aufstellte.

20) Cummingtonit, eine Hornblende.

Dieses von Dewey beschriebene und von Muir analysirte Mineral ist faserig, seidenglänzend, aschgrau und ähnelt dem Anthophyllit. Es findet sich im Glimmerschiefer bei Cummington, Mass. und besteht aus:

$\dddot{Si}$	51,09	50,74
$\dddot{\overline{Al}}$	0,95	0,89
$\dot{Fe}$	32,07	33,14
$\dot{Mg}$	10,29	10,31
$\dot{Ca}$	Spuren	Spuren
$\dot{Na}$	0,75	0,54
$\dot{K}$	Spuren	Spuren
$\dot{H}$	3,04	3,04

Sauerstoffverhältniss von $\dot{R} : \dddot{Si}$
$= 4 : 9$

21) Wasserhaltiger Anthophyllit, ein Asbest.

Dieses Mineral, welches mit Chlorit auf N. Y. Island gefunden d von Thomson Anthophyllit genannt wurde, bestand, ganz n Chlorit und andern Beimengungen frei, aus:

$\dddot{Si}$	58,20	58,47
$\dot{Mg}$	28,96	29,71
$\dot{Fe}$	8,46	9,06
$\dot{Na}$	0,88	0,88
$\dot{K}$	Spuren	Spuren
Glühverlust	2,26	2,26
Thonerde	Spuren	Spuren
	98,76	100,38

Sauerstoffverhältniss $\dot{R} : \dddot{Si} = 4 : 9$

22) Monrolit, identisch mit Cyanit.

Dieses von Silliman jr. zuerst untersuchte Mineral enthält in reinem Zustande nicht über 1 p. C. Wasser und der grosse Kieselsäuregehalt jenes Chemikers rührte wahrscheinlich von dem fein eingesprengten Quarz her. Ganz rein ausgesuchte Stücken enthielten in 100 Th.:

$\dddot{Si}$	37,20	37,03
$\dddot{\bar{A}l}$	59,02	61,90
$\dddot{\bar{F}e}$	2,08	
Glühverlust	1,03	0,85
	99,33	99,78

Formel: $\dddot{\bar{A}l}_3\dddot{Si}_2$.

23) Ozarkit, ein amorpher Thomsonit.

Dieses in Magnet Cove. (Arkansas) im Eläolith vorkommende Mineral beschrieb Shepard als neue Species. Die Verf. erhielten von Herrn Markoe eine grössere Menge Eläolith, aus welchem sie jenes Mineral rein ausklaubten; sie beschreiben es als weiss, körnig bis compact, Härte = 5, spec. Gew. = 2,24 (Shepard). Gelatinirt mit Salzsäure. Zusammensetzung:

$\dddot{Si}$	36,85	37,08
$\dddot{\bar{A}l}$	29,24	31,13
$\dddot{\bar{F}e}$	1,55	
$\dot{C}a$	13,95	13,97
$\dot{N}a$	3,91	3,72
$\dot{H}$	13,80	13,80
	99,48	99,70

Formel: $\dot{R}\dddot{Si} + 3\dddot{\bar{A}l}\dddot{Si} + 7\dot{H}$.

Im reinen Mineral findet sich keine Phosphorsäure, aber das unreine enthält oft bedeutende Mengen Apatits beigemengt.

24) Dysyntribit

hat Shepard ein Gestein genannt, welches in grossen Massen im nördlichen Theil des Staates N.-York sich findet. Es ist grün, bisweilen roth gefleckt, gleicht dem Serpentin, riecht aber feucht stark nach Thon. Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

	a.		b.		c.	d.	
Si	44,80	44,77	44,74	44,10	44,94	46,70	46,60
Al	34,90	35,88	20,98	20,64	25,05	31,01	35,15
Fe(?) (ob Oxyd oder	3,01	2,52	4,27	4,03	3,33	3,69	
Mn(?) Oxydul?)	0,30	0,30	Spuren		Spuren	Spuren	
Ca	0,66	0,52	12,90	12,34	8,44	Spuren	
Mg	0,42	0,53	8,48	8,57	6,86	0,50	0,50
K	6,87		3,73	3,92	5,80	11,68	11,68
Na	3,60		Spuren		Spuren	Spuren	
H	5,38	4,72	4,86	6,30	6,11	5,30	5,30
	99,94		99,96	99,90	100,53	98,88	99,13

a. und b. war von S. W. Johnson erhalten, c. von R. orton und stammte aus Diana, N.-Y., d. von Prof. Hume is Charleston, der es von Shepard bekommen. Einige Stücke thielten ein wenig Phosphorsäure. Im Allgemeinen gleicht die ibstanz dem Agalmatolith und kann wegen der wechselnden standtheile nicht ein Mineral, sondern eine Felsart genannt rden.

25) *Gibbsit.*

Während Hermann im Gibbsit 37 p. C. Phosphorsäure nd, konnte Silliman jr. kaum Spuren davon entdecken. ichmals bestätigte Crossley die Angabe Silliman's und ermann untersuchte Gibbsite, in denen der Phosphorsäurehalt zwischen 37,62 und 11,9 p. C. schwankte. Die Analyse niger authentischer Exemplare gab dem Verf. das Resultat, iss Gibbsit in der That Thonerdehydrat, $\dddot{Al}\dot{H}_3$, ist.

Al	64,24	63,48
H	33,76	34,68
Si	1,33	1,09
P	0,57	Spur
Mg	0,10	0,05
Fe	Spur	Spur

Es scheint, als ob Hermann nie reinen Gibbsit untersucht hat. Der Kieselsäuregehalt rührt vom Allophan her, womit das Mineral innig gemengt ist.

26) Nickelsmaragd.

Da Miller und Brooke diese Mineralspecies unter die zweifelhaften setzen, so untersuchten die Verf. noch einmal dieselbe und fanden dieselbe Zusammensetzung wie Silliman jr., nämlich:

$\dot{Ni}$	56,82
$\dot{Mg}$	1,68
$\ddot{C}$	11,63
$\dot{H}$	29,87

Dies entspricht nahezu der Formel $\dot{Ni}\ddot{C} + 2\dot{Ni}\dot{H} + 4\dot{H}$, welche in 100 Th. verlangt:

$\dot{Ni}$	59,72
$\ddot{C}$	11,66
$\dot{H}$	28,62

LVII.

Ueber die Zusammensetzung des Cerits.

Von

Theod. Kjerulf.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 12.)

Der Verf. hat den Cerit einer neuen Untersuchung unterworfen und dabei folgenden Weg eingeschlagen: das Mineral wurde mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, Molybdän und Wismuth durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, die Kieselsäure wie gewöhnlich bestimmt und aus der übrigen, mit Chlorwasser behandelten Lösung die Oxyde des Cerits nebst Eisenoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen. Aus dem Niederschlag wurde das Eisenoxyd durch Oxalsäure getrennt und aus den Oxyden des Cerits durch Auflösen in Schwefelsäure und wiederholtes Fällen durch Ammoniak noch viel Kieselerde abgeschieden.

Die 100theilige Zusammensetzung war:

Kieselerde	20,408
Oxyde des Cerits	66,447
Eisenoxydul	4,773
Kalkerde	1,179
Molybdänglanz	3,270
Wismuthglanz	0,184
Wasser	5,293
	101,55

Der Ueberschuss in der Analyse rührt davon her, dass in
ɜr Menge der gewogenen Oxyde des Cerits etwas Ceroxyd
ıthalten ist, während im Mineral selbst nur Oxydul vorhan-
ɜn ist.

Um das Verhältniss der in den Oxyden des Cerits enthal-
nen Basen zu ermitteln, mussten die oxalsauren Salze des
eroxyduls, Lanthanoxyds und der gemischten drei Oxyde ana-
sirt werden. Zu diesem Behufe stellte der Verf. zunächst
ines Ceroxyduloxyd und aus diesem das oxalsaure Salz dar.

Der gelbe Niederschlag, der aus Ceroxydul durch unter-
hlorigsaures Kali entsteht, ist nicht, wie man bisher glaubte,
eroxyd, sondern das Oxyduloxyd $\dot{C}e\,\dddot{C}e + \dot{H}$.

Das reine oxalsaure Ceroxydul, mit Kupferoxyd verbrannt,
eferte die Zusammensetzung $\dot{C}e\,\dddot{\bar{C}} + \dot{H}$, das oxalsaure Lanthan-
ɩyd (eine Spur Didym enthaltend) die Formel $2\dot{L}a\,\dddot{\bar{C}} + 3\dot{H}$,
ıd die Oxyde des Cerits ein neutrales oxalsaures Salz von der
ormel $\dot{R}\,\dddot{\bar{C}} + 2\dot{H}$.

Daraus ergiebt sich

das Atomgewicht des Cers = 727,33,
„ „ „ Lanthans (didymhaltig) = 432,29,
„ „ der Oxyde des Cerits = 673,12.

Wenn nun A = Atomgew. des Cers, B = Atomgew. des
ınthans (didymhaltig) ist, so ist

$$A - xA + xB = C,$$

o x den Bruchtheil des in den gemengten Oxyden durch einen
eichen Bruchtheil Lanthanatom ersetzten Ceratoms und C die
ıen bestimmte Menge Cer und Lanthan (didymhaltig) bedeutet,
əlche sich mit 100 Th. Sauerstoff verbindet.

Wenn nun

$$x = \frac{A - C}{A - B} = 0{,}1837$$

ist, so ergiebt sich, dass auf 593,71 Ċer 79,41 Lanthan im Atom der Ceritoxyde enthalten sind.

Nimmt man nun an, dass in der Analyse des Cerits die 66,447 p. C. der Oxyde des Cer als Oxydoxydul enthalten und dass in jener Menge das oben erörterte Verhältniss zwischen Lanthan und Cer vorhanden ist, so entsprechen jene 66,44 p. C. Oxyde 56,075 Ceroxydul und 8,12 Lanthanoxyd, und die Zusammensetzung des Cerits wird dann folgende:

		Sauerst.		Verhältn.
$\dddot{Si}$	20,408	10,8		2
Ċe	56,075	6,78	10,23	2
L̇a (didymhalt.)	8,120	1,52		
Ḟe	4,773	1,59		
Ċa	1,179	0,34		
Ḣ	5,293	4,71*)		1
Mo	3,270			
BiS_3	0,184			
	99,302			

Formel $2(\dot{R}_3\dddot{Si}) + 3\dot{H}$.

LVIII.

Ueber Bromkohlenwasserstoff und Bromkohlenstoff, die sich aus der Mutterlauge der Schönebecker Saline gewinnen lassen.

Von

Moritz Hermann.

(Bericht aus dem Laborator. des Dr. Sonnenschein.)

Der Verf. hat in seiner Inauguraldissertation (*de brometo hydrogenii et carbonici, quod ex aquis salinae Schönebeck*

*) Ist als Glühverlust bestimmt und darum zu geringe, weil Cer- und Eisenoxydul sich höher oxydiren.

ma cum bromo destillatione extricatur) die Resultate einer enaueren Untersuchung jenes ölartigen Körpers mitgetheilt, essen schon sein Grossvater unter dem Namen eigenthümliches romöl*) Erwähnung thut. Das Produkt, aus welchem jene romverbindung neben dem Brom gewonnen wird, führt den erf. auf eine genauere Beschreibung der Verarbeitung der chönebecker Salzsoolen, welcher wir nur den letzten Theil entshnen.

Wenn das Kochsalz im Verlauf der bekannten Gewinnungseise aus den Soolen ausgeschieden ist, so bleiben zwei Rückstände, welche der chemischen Fabrik anheimfallen, nämlich die lutterlauge und der Pfannenstein. Die Mutterlauge enthält 1,137 p. C. feste Bestandtheile, welche aus

15,057 Chlornatrium,
7,200 Chlormagnesium,
5,358 Chlorkalium und
3,522 schwefels. Magnesia

estehen. Die colorimetrische Probe zeigt, dass in der Mutteruge 0,069 p. C. Brom enthalten sind.

Der Pfannenstein enthielt:

56,192 Chlor,
48,594 Natron,
1,055 Schwefelsäure,
0,829 Kali,
0,805 Magnesia,
0,094 Kalkerde,
5,109 Wasser.

Er wird mit Wasser ausgezogen und die concentrirte Lauge it der Mutterlauge vermischt, wobei Gyps niederfällt. Die Flüsgkeit versiedet man in ähnlichen Pfannen wie die Salzsoole id erhält zuerst bei 70° — 74° eine reichliche Ausscheidung n Kochsalz. Die zweite Krystallisation enthält viel Kalisalze, imentlich das Doppelsalz $\dot{K}\dddot{S}+\dot{M}g\dddot{S}+12\dot{H}$ und wird im Winter ır Abscheidung des noch vorhandenen Chlornatriums in Wasser löst, wobei die Kalisalze und das Doppelsalz auskrystallisiren,

*) Schweigger und Schweigger-Seidel, Journ. f. Chem. u. Phys. XLIX, 387.

während Kochsalz gelöst bleibt. Die zum dritten Male eingedampfte Mutterlauge liefert beim Erkalten in niedriger Temperatur das oben erwähnte Doppelsalz und das Doppelchlorid KCl $+ 2MgCl + 12\dot{H}$. Die Mutterlauge hiervon, bei 70° abgedampft, giebt anfangs etwas reines, dann kalihaltiges Kochsalz, welches herausgekrückt wird, und liefert beim Erkalten wiederum Kali- und Magnesia-Salze, unter denen letztere überwiegen. Man behandelt dies Salzgemenge mit wenig Wasser, wobei hauptsächlich die Kalisalze zurückbleiben und dampft die Lösung zur Krystallisation, wobei man Chlormagnesium erhält. Die Mutterlauge hiervon, welche noch Chlor- und Brommagnesium enthält, wird mit Schwefelsäure erhitzt; dabei geht Chlorwasserstoff über und Bromwasserstoff bleibt zurück, da die Temperatur nicht bis 126° gesteigert wird. Aus der schwefelsauren Lösung krystallisiren die schwefelsauren Salze heraus und die rückständige Flüssigkeit wird endlich zur Gewinnung des Broms mit Braunstein und Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Diese geschieht in einer Bleiretorte, in welche 84 Pfund Mutterlauge mit 40 Pfund Braunstein und 60—70 Pfund Schwefelsäure, wie sie aus den Kammern kommt, eingetragen werden, und giebt 4 Pfund Brom als Ausbeute während sechsstündiger Dauer der Operation. Der bleierne Helm der Retorte hat einen gläsernen Vorstoss, welcher mit einer Glasflasche luftdicht verbunden ist, und aus dieser Flasche geht ein zweites Glasrohr auf den Boden einer zweiten Flasche und taucht hier unter eine Kali- oder Natronlauge. Während der Destillation geht anfangs nur Brom über, später eine ölartige Flüssigkeit, die sich auf dem Boden der ersten Flasche unter dem zugleich mit überdestillirten Wasser ansammelt. Sie ist schwärzlich roth gefärbt und enthält viel Brom gelöst; das meiste Brom aber geht in die zweite Flasche und verbindet sich hier mit dem Alkali, wodurch eine solche Temperaturerhöhung eintritt, dass man oft die Flasche wechseln muss. Nach beendigter Destillation schüttelt man die Flüssigkeit in der ersten Flasche mit Kalilösung, wodurch sie sich in zwei Schichten trennt, eine obere blutrothe und eine untere gelbliche. Die obere ist eine Lösung von Brom in Bromkalium, die untere ist ölartig und hat einen ätherischen Geruch. Sie ist der Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

Zunächst läugnet der Verf., dass diese Substanz mit der

n Poselger*) beschriebenen identisch sei und behauptet, ass die Muthmassung Poselger's über ihre Entstehung auf nem Irrthum beruhe. Ob Löwig**) und Balard***) mit erselben Substanz zu thun gehabt hat, ist ihm mindestens weifelhaft.

Die zur Untersuchung verwendete Bromverbindung hatte anz die von dem Grossvater des Verf. (a. a. O.) angegebenen igenschaften. Um sie von beigemengtem Brom und Bromwasserstoff zu befreien, behandelte er sie mit so viel Kalilauge, dass e alkalisch reagirte. Dadurch wurde sie farblos. Sie liess ch weder für sich, noch mit Kali ohne Zersetzung destilren und selbst am Lichte färbt sie sich bald wieder roth. Mit ockaem Baryt und Chlorcalcium mehrere Tage gegen Licht geschlossen aufbewahrt, war sie farblos, dünnflüssig, süss herisch riechend, von brennendem Geschmack und 2,548 spec. ewicht bei 3,1° C. Sie macht auf Papier Fettflecken und brennt ngezündet mit russender Flamme. Ihr Kochpunkt liegt bei 18°, derselbe steigt aber nach einiger Zeit, da Zersetzung eintreten beginnt.

Die Analyse der frisch gereinigten Substanz wurde mit einem emisch aus 1 Th. Bleioxyd und 2 Th. Kupferoxyd bewerkstelt. Behufs der Brombestimmung wurde ein Theil derselben mit alkerde und Kupferoxyd gemengt im Sauerstoffstrom verbrannt, r Rückstand in Wasser und wenig Salpetersäure gelöst, das om an Silber gebunden und das gewogene Bromsilber durch lor zersetzt.

Drei Versuche gaben folgendes Resultat in 100 Th.:

				Mittel.
C	6,2313	6,4607	7,0908	6,5942
H	0,5692	0,5801	0,6023	0,5838
Br	93,1995	92,9592	92,3069	92,8220

Die Formel C_2HBr_2†) verlangt in 100 Th. (C=75, H=1,48, Br=999,62):

C	6,93
H	0,58
Br	92,48

*) Pogg. Ann. LXXI, 297.

**) Pogg. Ann. XXXVII, 552.

***) Schweigger XLVIII, 99.

†) Der Verf. hat im Widerspruch mit den von ihm angenommenen,

Die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindung liess sich nicht ermitteln, theils wegen der leichten Zersetzbarkeit in höherer Temperatur, welche eine Bestimmung der Dampfdichte unmöglich macht, theils wegen Mangel an deutlichen, wohl charakterisirten Zersetzungsprodukten mit andern Reagentien. Mit Kalium nämlich zerlegt sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nur zu geringem Antheil und bei höherer Temperatur tritt Entzündung ein; durch Eisen oder Kupfer wird schon bei mässiger Temperatur Kohle abgeschieden und ein Gemisch brennbarer Gase entweicht. Mit Chlor entsteht im Sonnenlicht eine rothe Flüssigkeit, die aus Chlorbrom und einem ätherisch riechenden, süssen, sehr flüchtigen Körper besteht. Mit wasserfreier Schwefelsäure entstand keine gepaarte Verbindung, durch Kali bildete sich weder Ameisen- noch Essigsäure.

Als die Substanz tropfenweise mit rothglühenden Glasbruchstücken in Berührung gebracht wurde, bildeten sich Kohle, gefärbte Krystalle, ein schwarzrothes Oel, Bromwasserstoff und brennbare Gase. Die gefärbten Krystalle lösen sich in Aether und Terpenthinöl und scheiden sich aus dem Filtrat farblos wieder aus. Das Oel schien durch Brom und etwas der Krystalle verunreinigte ursprüngliche Substanz zu sein.

Die Krystalle bereitete sich der Verf. auf eine zweckmässigere Zersetzungsmethode in grösserer Menge und reinigte sie durch wiederholte Sublimation bei 120—130°. Sie bestanden aus klinorhombischen Prismen, schmolzen vor dem Sublimiren und enthielten in 100 Th.:

			Mittel.
C	21,605	22,453	22.909
Br	78,395	77,547	77,091

Die Formel C_4Br (C = 75, Br = 999,62) verlangt in 100 Theilen:

C	23,08
Br	76,92

in der Parenthese angeführten, Atomgewichten des C, H und Br die Formel so geschrieben, dass H = 6,24 und Br = 499,81 gesetzt werden muss. Denn legt man die Aequivalentgewichte, die er selbst, als der Berechnung untergelegt, angiebt, zu Grunde, so stimmt seine procentige Rechnung nicht mehr mit seiner Formel. Anm. d. Red.

Es wäre demnach ein *Bromkohlenstoff* von bisher nicht bekannter Zusammensetzung, der aus dem Bromkohlenwasserstoff durch folgende Zersetzung entstehen kann: $2C_2HBr_2 = C_4Br, 2HBr$ und Br. Der Verf. stellt sich die Zersetzung so vor, dass $2C_2HBr_2$ erst in $2C_2Br$ zerfällt und dann $2C_2Br$ unter Abscheidung von 1Br in C_4Br übergeht.

Um der Entstehung des Bromkohlenwasserstoffs auf die Spur zu kommen und namentlich die organischen Substanzen kennen zu lernen, welche bei der Bildung jenes Körpers offenbar die Hauptrolle spielen mussten, stellte der Verf. noch eine Reihe Versuche mit der Mutterlauge an, die zur Destillation des Broms verwendet zu werden pflegt.

Zunächst befreite er sie von den mechanischen Verunreinigungen organischer Natur, denen Gmelin die Bildung des Bromelayls zuzuschreiben geneigt ist, durch Filtration. Das Filtrat wurde mit Aether behandelt und dieser abgegossen und verdunstet; es blieb kein Rückstand. Ein anderer Theil des Filtrats wurde im Wasserbade eingedampft und hinterliess einen gelben dicken Schlamm von aromatischem, dann stechendem Geruch, welcher an Aether nur sehr wenig eines weissen, harzartigen Körpers abgab. Ein dritter Theil der filtrirten Mutterlauge wurde mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und stark damit gekocht; es entstand eine braune Masse, die nach dem Auswaschen in Kali mit rother Farbe sich grösstentheils löste. Aus der Kalilösung fällte Salzsäure braune Flocken, die eine huminähnliche Substanz schienen, aber mit Kupferoxydsalzen in ammoniakalischer Lösung keinen Niederschlag gaben. Diese Flocken lieferten auch, mit Brom destillirt, keine flüchtige Bromverbindung, aber wenn sie mit Brom, Schwefelsäure und Braunstein erhitzt wurden, ging eine braune Flüssigkeit von dem Geruch des Bromkohlenwasserstoffs über.

LIX.

Ueber den Jodgehalt des Flusses Almendares in der Havannah, der Landpflanzen und der Atmosphäre der tropischen Gegenden.

Die Thatsache, dass der Kropf in Havannah und überhaupt auf der Insel Cuba nicht vorkommt, führte Casaseca (*Compt. rend. VXXXII, 348*) auf die Vermuthung, dass das Wasser des Flusses Almendares, die Landpflanzen und die Atmosphäre der tropischen Gegenden sehr reich an Jod sein würden, seine Versuche haben aber das entgegengesetzte ergeben. Da seine ersten Versuche mit 20 Liter Flusswasser keine Spur Jod ergaben, verdampfte er 500 Lit. Wasser des Almendares unter Zusatz von 100 Grm. kaustischem Kali, welches ganz frei von Jod war. Der Salzrückstand, der zum grössern Theil aus Kalk und Magnesia bestand, wurde mit 90 p. C. Alkohol behandelt; der Verdampfungsrückstand der erhaltenen Lösung wurde in Essigäther, und der Rückstand der ätherischen Lösung in Wasser gelöst; Stärkemehl und einige Tropfen Salpetersäure gaben in dieser Lösung eine sehr deutliche blaue Reaction, welche mit der verglichen, die man erhält, wenn 1 Centigramm Jodkalium in dem oben angewendeten Volumen Wasser gelöst wird, dieser nahezu gleich ist, aber etwas weniger intensiv. Das Wasser des Almendares enthält daher in 50 Milliontheilen Wasser 1 Th. Eisenjodür, oder $^1/_5$ Milligrm. in 10 Lit. Wasser, welches für den von Chatin im Regenwasser zu Paris gefundenen Jodgehalt die unterste Grenze zu sein scheint. Ein Wasser, wie das des Almendares ist daher sehr arm an Jod.

Der Verf. untersuchte auch die Aschen der Bananen, des Mais, nachdem er die Pflanzen vor dem Einäschern mit schwacher Kalilauge behandelt hatte; er fand kein Jod darin. Er hat aber die Existenz desselben durch einen rosenrothen Ring nachgewiesen, indem er die von 1 Kilogrm. am Ufer des Almendares gesammelter frischer Kresse erhaltene Asche untersuchte; doch

enthält die frische Kresse im Mittel nur 5 p. C. feste Substanz und 95 p. C. Wasser und flüchtige Substanzen.

Das Regenwasser, welches der Verf. untersuchte, war am 17. Juni d. J. während eines Platzregens gesammelt; von Nachmittags 3 Uhr bis Abends 9 Uhr hatte man in einem ganz neuen konischen Kessel von verzinntem Kupfer von 31 Centim. Höhe, am Boden von 30 Centim. und an der Oeffnung von 46 Centim. innern Durchmesser 22 Lit. Wasser gesammelt. 10 Lit. dieses Wassers mit 0,5 Grm. kaustischem Kali verdampft, gaben einen Rückstand, welcher nicht die geringste Spur Jod anzeigte.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass die Trinkwässer von Havannah und die Landpflanzen von Cuba arm an Jod sind, und dass die tropische Atmosphäre noch ärmer daran ist.

LX.

Ueber einige Bitterstoffe.

Von

Fr. Rochleder und Dr. *R. Schwarz.*

(Aus den Sitzungsberichten der kais. Akad. d. Wissensch. Bd. XI, 334.)

I. Aesculin.

(Fortsetzung von Bd. LIX, 203.)

Wir haben in einer Arbeit über das Aesculin, die Zusammensetzung dieses Bitterstoffes festgestellt und die Produkte, in welche er unter Einwirkung von Säuren, bei erhöhter Temperatur zerfällt, beschrieben. In jener Mittheilung haben wir versprochen, die Einwirkung des Emulsin oder der Synaptase auf das Aesculin genauer zu untersuchen, und lassen die Resultate, die sich dabei ergaben, hier folgen.

Wird Aesculin in kaltem Wasser gelöst und die kalt gesättigte Lösung, mit einer Lösung von Emulsin (aus süssen Mandeln) vermischt, an einem mässig warmen Orte (bei einer Temperatur von 26—30° C.) hingestellt, so beginnt bald eine Trübung

in der Flüssigkeit und es setzt sich am Boden des Gefässes nach und nach eine Schichte eines weissen, pulverigen Körpers ab. Die anfangs bittere Flüssigkeit verliert ihren bitteren Geschmack und schmeckt zuletzt süss, der am Boden abgelagerte Körper ist Aesculetin, wie nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, seine Eigenschaften und Zusammensetzung zeigten. Ein kleiner Theil dieses Körpers ist in der Flüssigkeit gelöst. Wird diese im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit heissem Weingeist behandelt, so bleibt das Emulsin ungelöst, während *Aesculetin* und *Zucker* in Lösung übergehen. Diese beiden Substanzen werden durch Behandlung mit wenig kaltem Wasser, indem das Aesculetin schwerlöslich ist, oder vollkommen durch Fällen der siedenden Lösung mit Bleizucker, Abfiltriren von dem Aesculetin-Bleioxyd, Entfernen des Bleies durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der vom Schwefelblei getrennten Flüssigkeit, zur Syrupsdicke, von einander getrennt. Der so erhaltene Zucker gährt beim Zusatz von Hefe, reducirt die alkalische Kupferoxydlösung zu Oxydul. Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Zuckers gab folgendes Resultat:

0,300 Substanz gaben 0,4455 Kohlensäure und 0,1995 Wasser, auf 100 Theile berechnet:

		Berechn.	Gefunden.
C_{12}	= 72	40,00	40,50
H_{12}	= 12	6,66	7,38
O_{12}	= 96	53,34	52,12
	180	100,00	100,00

Wir versuchten die Menge von Zucker zu bestimmen, die aus einer bestimmten Menge von Aesculin auf diese Weise gebildet wird und fanden, dass 1,032 Grm. Aesculin dabei 0,7300 Grm. bei 100° C. getrockneten Traubenzuckers lieferten. Der von uns aufgestellten Formel des Aesculin zufolge, hätten wir 0,7676 Zucker erhalten sollen, was bei einem derartigen Versuche, so genau als erwartet werden kann, mit dem berechneten Resultate übereinstimmt. Wir glauben, diesen Versuch als Beweis für die Richtigkeit der von uns aufgestellten Formel des Aesculin ansehen zu können.

Die Zusammensetzung und Constitution des Aesculin, so wie seine Zersetzung durch verdünnte Mineralsäuren oder Emulsin wird demnach durch folgendes Schema versinnlicht.

$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{26}}_{\text{Aesculin.}} = 2(\underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Kohlehydrat.}}) + \underbrace{C_{18}H_4O_6}_{\text{wasserfreies Aesculetin.}}$$

$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{26}}_{\text{Aesculin.}} + 6HO = 2(\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Traubenzucker.}}) + \underbrace{C_{18}H_6O_8}_{\text{Aesculetin.}}$$

II. Saponin.

Das Saponin wurde zuerst in der Wurzel der *Saponaria* *ficinalis L.* aufgefunden. Bley fand später einen eigenthümhen Stoff in der Wurzel von *Gypsophila Struthium L.*, den Struthiin nannte. Bussy bewies die Identität des Struthiin t dem Saponin. Frémy stellte Versuche zur Ausmittelung r Zusammensetzung des Saponin an. Die von ihm bei der alyse erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel $C_{26}H_{24}O_{16}$ er $C_{24}H_{21}O_{15}$ die, wie wir später zeigen werden, noch ein quivalent Wasser mehr enthält, als in dem bei 100° C. geckneten Saponin enthalten ist. Frémy fand ferner in den üchten der Rosskastanie eine Substanz die in Wasser leicht, Weingeist um so schwerer löslich war, als dieser weniger asser enthielt, die sich in Aether nicht löste, deren wässrige sung stark schäumte und durch Erwärmen bei Gegenwart von uren in eine Säure überging, die in Wasser unlöslich ist und h in Form von weissen Flocken ausscheidet. Diese Säure, lche nach Frémy mit Alkalien krystallisirte Salze giebt, und h auch bei Einwirkung von Alkalien aus dem Stoff der Rossstanien bildet, hat er Aesculinsäure genannt. Da die Löslichitsverhältnisse des Saponins in Wasser, Alkohol und Aether selben sind, wie bei dem Stoffe der Rosskastanien, da ferner wässrige, schäumende Lösung des Saponin beim Erhitzen ch Zusatz einer Mineralsäure ebenfalls unter Ausscheidung isser Flocken zersetzt wird, hat Frémy den Stoff der Rossstanienfrüchte für identisch mit dem Saponin erklärt. Der sculinsäure giebt Frémy die Formel

$$C_{52}H_{46}O_{24} = 2\,(\underbrace{C_{26}H_{24}O_{16}}_{\text{Saponin.}} - H_2O_2) - O_4$$

es uns nicht gelang, aus dem Saponin eine Säure von den genschaften der Aesculinsäure von Frémy darzustellen, so ist tweder der Stoff der Rosskastanien nicht Saponin oder die

Angaben über die Aesculinsäure müssten unrichtig sein, was erst durch eine Untersuchung der Rosskastanien ausgemittelt werden kann. —

Das Saponin wurde später auch in der Wurzel von *Gypsophila fastigiata L., G. altissima L.*, und *G. acutifolia Fisch.* nachgewiesen. Malapert fand Saponin in *Dianthus caryophyllus L., D. Carthusianorum L., D. Caesius L., D. prolifer L.*, in *Silene inflata L.*, in allen Theilen von *Silene nutans L.* mit Ausnahme des Samens, in *Lychnis calcedonica L., Lychnis flos Cuculi L.* und der Wurzel von *Lychnis vespertina Sibth.*, ebenso in der Wurzel und den Samen von *Agrostemma Githago L.* In der Rinde von *Quillaja Saponaria* ist nach Le Beuf eine grosse Menge von Saponin enthalten. In *Anagallis arvensis L.* und *A. coerulea Schreb.* ist nach den Versuchen von Malapert ebenfalls Saponin enthalten. Das Saponin dürfte auch in den Früchten der *Pircunia abyssininica*, in vielen Sapindaceen und Mimoseen enthalten sein, und so einen im Pflanzenreiche weit verbreiteten Stoff darstellen.

Das Saponin wurde von uns auf folgende Weise dargestellt: Die zerschnittene Wurzel von Gypsophila wurde mit 40gradigem Weingeist ausgekocht, die siedendheiss filtrirte Lösung vier und zwanzig Stunden an einem kühlen Orte stehen gelassen, wobei sich ein weisser Absatz von Saponin bildete und dieser auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol, dem Aether zugesetzt war, gut ausgewaschen, hierauf bei 100° C. getrocknet. Das so dargestellte Saponin hatte die Eigenschaften, die sich von diesem Körper in den Lehrbüchern angegeben finden, es ist farblos, leicht löslich im Wasser zu einer schäumenden Flüssigkeit, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Weingeist, unlöslich in Aether. Der Staub desselben reizt heftig zum Niesen. Die wässrige Lösung mit Salzsäure und Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, giebt einen flockigen, in Wasser nicht, aber in Alkohol löslichen Niederschlag, der weder Farbe noch Geruch besitzt. Die wässrige Saponinlösung giebt mit Bleizuckerlösung vermischt, einen gelatinösen Niederschlag, wird dieser abfiltrirt und das Filtrat zum Sieden erhitzt, so entsteht von Neuem ein weisser, etwas weniger gelatinöser Niederschlag, der jedoch beim Auswaschen auf dem Filter aufquillt und gelatinös und durchscheinend wird.

Wir geben hier die Resultate von drei Analysen des bei 100° C. getrockneten Saponin. Das Material zu jeder Darstellung war aus einer andern Partie der Wurzel dargestellt.

I.	0,4135 Subst.	gaben	0,7725	Kohlensäure	und 0,2625	Wasser.
	0,4165 „	„	0,0135	Asche.		
II.	0,3425 „	„	0,6600	Kohlensäure	„ 0,2170	„
III.	0,3110 „	„	0,6005	„	„ 0,2095	„

Dies giebt auf 100 Theile berechnet folgende Zusammensetzung:

24 Aeq.	Kohlenstoff	144	52,17	52,45	52,55	52,63
20 „	Wasserstoff	20	7,24	7,30	7,03	7,48
14 „	Sauerstoff	112	40,59	40,25	40,42	39,89
		276	100,00	100,00	100,00	100,00

Der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt rührt von einer geringen Menge einer Verunreinigung mit schwer zu entfernenden, harzartigen Körpern her, so wie von einer Spur eines Zersetzungsproduktes des Saponin, das reicher an Kohlenstoff und ärmer an Sauerstoff ist, als das Saponin, aber mit diesem gleichviel Wasserstoff enthält.

Das Saponin, dessen Analyse unter II. mitgetheilt ist, wurde in einer etwas anderen Weise dargestellt, als das zur Analyse I. und III. verwendete. Es wurde nämlich Saponin in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser angerührt und Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Der schwarzen Flüssigkeit, die vollkommen mit dem Schwefelblei durchs Filter geht, wurde Alkohol zugesetzt, worauf sie vom Schwefelblei klar abfiltrirt werden konnte, welches mit etwas Saponin auf dem Filter zurückblieb. Die Flüssigkeit wurde zur Honigdicke verdunstet und mit Alkohol, dem etwas Aether zugesetzt war, ausgefällt und bei 100° C. getrocknet; man sieht hieraus, dass das Saponin kein Gemenge zweier Körper ist, indem die Substanz, welche in dem Bleiniederschlage enthalten ist, der in der Kälte entsteht, dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Saponin vor der Behandlung mit Bleizucker, wobei es sich von selbst versteht, dass der Niederschlag, der durch Erhitzen in der bleizuckerhaltigen Saponinlösung enthalten ist, die von dem ersten Niederschlage abfiltrirt wurde, dieselbe Substanz enthalten muss, wie der erste, in der Kälte entstandene. Auf

dieselbe Weise, wie der erste Niederschlag kann auch der zweite zur Abscheidung des Saponin verwendet werden.

Wird die wässrige Lösung des Saponin mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, so trübt sie sich nach einigen Augenblicken und es scheiden sich Flocken aus, die weiss oder schwach gelblich gefärbt, gelatinös sind, und nach dem Erkalten der Flüssigkeit durch ein Filter von diesen getrennt werden. Zur Reindarstellung ist es am zweckmässigsten, diese Substanz in siedender Essigsäure zu lösen, die Lösung siedend zu filtriren, das Filtrat mit Wasser zu mischen und erkalten zu lassen. Die ausgeschiedenen weissen Flocken werden auf einem Filter gesammmelt und mit Wasser gewaschen.

Mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von 120° bis 125° C. getrocknet, gab dieser Körper bei der Analyse folgendes Resultat:

0,2440 Substanz gaben 0,5625 Kohlensäure und 0,1870 Wasser.
0,1270 „ „ 0,0010 Asche.

Dies entspricht folgender procentischen Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefunden.
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	63,16	63,35
10 „	Wasserstoff	10	8,77	8,57
4 „	Sauerstoff	32	28,07	28,08
		114	100,00	100,00

Eine auf dieselbe Weise dargestellte Substanz, vier und zwanzig Stunden bei 100°C. getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3065 Substanz gaben 0,7535 Kohlensäure und 0,2420 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefunden.
60 Aeq.	Kohlenstoff	360	67,41	67,04
46 „	Wasserstoff	46	8,61	8,88
16 „	Sauerstoff	128	23,98	24,08
		534	100,00	100,00

$$C_{12}H_{10}O_4 = C_{12}H_9O_3 + HO.$$
$$C_{60}H_{46}O_{16} = 5(C_{12}H_9O_3) + HO.$$

Diese Zusammensetzung, die Unlöslichkeit dieses Körpers in Wasser, seine Löslichkeit in Alkohol und siedender Essigsäure, sein Verhalten bei der trockenen Destillation, seine Fähigkeit sich in mässig concentrirter Schwefelsäure mit rother, in concentrirter mit gelbbrauner Farbe zu lösen, mit Alkalien und Erden in

Wasser lösliche, bittere Verbindungen zu liefern, stellen denselben als identisch mit der Chinovasäure oder dem Chinovabitter dar.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich dieser Körper abgeschieden hat, enthält neben der freien Schwefelsäure oder Salzsäure, die zur Zersetzung des Saponin angewendet wurde, noch eine organische Substanz in Lösung. Sie wird mit kohlensaurem Bleioxyd oder Bleioxydhydrat versetzt, vom dem gebildeten schwefelsauren Bleioxyd oder basischen Chlorblei abfiltrirt, mit etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzt, von den gefällten Spuren von Schwefelblei abfiltrirt und mit Thierkohle behandelt. Nach dem Verdunsten hinterlässt sie einen fadschmeckenden, in Wasser leicht löslichen, gelbbräunlich gefärbten Rückstand, der bei 100° C. getrocknet, folgende Zahlen bei der Analyse gab.

0,2205 Substanz gaben 0,3394 Kohlensäure und 0,1300 Wasser.

In 100 Theilen folgender Zusammensetzung entsprechend:

			Berechn.	Gefund.
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	42,10	41,99
11 „	Wasserstoff	11	6,44	6,55
11 „	Sauerstoff	88	51,46	51,46
		171	100,00	100,00

Vergleichen wir die Zusammensetzung des Saponin mit der seiner Zersetzungsprodukte, so ergiebt sich folgende einfache Beziehung:

$$\underbrace{C_{24}H_{20}O_{14}}_{\text{Saponin.}} = \underbrace{C_{12}H_9O_3}_{\text{Chinovasäure.}} + \underbrace{C_{12}H_{11}O_{11}}_{\text{Kohlehydrat.}}$$

Die Caïncasäure hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}O_7$, sie zerfällt in Chinovasäure und ein Kohlehydrat wie das Saponin, wenn sie in wässriger Lösung mit Säuren bei erhöhter Temperatur behandelt wird. Die Mengen von Chinovasäure und Kohlehydrat, die in beiden gepaarten Verbindungen enthalten sind, sind in verschiedenen Mengen mit einander vereinigt, in dem Saponin sind beide zu gleichen Aequivalenten enthalten, in der Caïncasäure ist die Menge der Chinovasäure drei Mal so gross auf dieselbe Menge eines Kohlehydrats.

$$3(\underbrace{C_{16}H_{13}O_7}_{\text{Caïncasäure.}}) = C_{48}H_{39}O_{21} = 3(\underbrace{C_{12}H_9O_3}_{\text{Chinovasäure.}}) + \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Kohlehydrat.}} + 2HO$$

$$\underbrace{C_{24}H_{20}O_{14}}_{\text{Saponin.}} = \underbrace{C_{12}H_9O_3}_{\text{Chinovasäure.}} + \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Kohlehydrat.}} + HO$$

Bestimmte Verbindungen des Saponin mit Basen hervorzubringen, wurde ohne Erfolg versucht. Mit Alkalien eingedampft wird das Saponin braun, löst sich mit brauner Farbe in Wasser; Säuren scheiden keine Aesculinsäure Frémy's ab.

Wir wollen hier noch zweier Verbindungen erwähnen, die neben dem Saponin in der Wurzel enthalten sind und leicht bei einer geänderten Darstellung des Saponin zu einer Verunreinigung desselben und zu falschen Resultaten bei den Analysen führen können. Wird die Wurzel mit Weingeist ausgezogen und die siedende Lösung filtrirt, das abgeschiedene Saponin abfiltrirt, das Filtrat mit Bleizuckerlösung gefällt, der entstandene weisse Niederschlag durch ein Filter entfernt, die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz im Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit wasserfreiem Weingeist vermischt, so bildet sich ein flockiger Niederschlag von weisser Farbe, der mit Alkohol gewaschen und bei 100° C. getrocknet, ein weisses, süss schmeckendes Pulver darstellt, das bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0,3120 Substanz gaben 0,4835 Kohlensäure und 0,1900 Wasser.

Dies entspricht der Formel:

			Berechn.	Gefund.
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	42,10	42,24
11 „	Wasserstoff	11	6,44	6,76
11 „	Sauerstoff	88	51,46	51,00
		171	100,00	100,00

Dieser Körper ist ein Gemenge von Gummi und Zucker, wovon das Erste in wasserfreiem Alkohol unlöslich, der zweite sehr schwer löslich ist.

$$C_{24}H_{22}O_{22} = \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Gummi.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}}$$

Wir würden dieser Körper keine Erwähnung gethan haben, da es sich hier nicht um eine Analyse der Wurzel handelt, wir haben sie nur deshalb hier erwähnt, weil die Gegenwart von Zucker und Gummi uns Aufschluss gab, über die Ursache des Mangels an Uebereinstimmung bei einer grossen Anzahl von Analysen, die wir mit Saponin anstellten, das auf etwas andere Weise bereitet war. Kocht man nämlich die Wurzel mit

schwachem Weingeist aus, dampft den Auszug ab, und versetzt ihn mit wasserfreiem Weingeist, so erhält man anscheinend reines Saponin in reichlicher Menge.

Es ist jedoch, auf diese Weise dargestellt, mit Gummi oder Gummi und Zucker verunreinigt. Wir führen hier nur zwei von den vielen Analysen an, deren Resultate von denen abweichen, die man bei der Analyse des reinen Saponin erhält.

I. 0,4230 Substanz gaben 0,7800 Kohlensäure und 0,3830 Wasser, bei 100° C. getrocknet.

Dies entspricht der Formel:

			Berechn.	Gefund.
60 Aeq.	Kohlenstoff	360	50,42	50,30
50 „	Wasserstoff	50	7,00	7,43
38 „	Sauerstoff	304	42,58	42,27
		714	100,00	100,00

II. 0,3965 Substanz gaben 0,7145 Kohlensäure und 0,2570 Wasser, bei 100° C. getrocknet.

Dies entspricht folgender procentischen Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
36 Aeq.	Kohlenstoff	216	49,31	49,14
30 „	Wasserstoff	30	6,84	7,20
24 „	Sauerstoff	192	43,85	43,66
		438	100,00	100,00

$$C_{60}H_{50}O_{38} = \underbrace{2(C_{24}H_{20}O_{14})}_{\text{Saponin.}} + \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Gummi.}}$$

$$C_{36}H_{30}O_{24} = \underbrace{C_{24}H_{20}O_{14}}_{\text{Saponin.}} + \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Gummi.}}$$

Das Saponin wird durch schwächere Säuren in derselben Weise zersetzt wie durch Schwefelsäure oder Salzsäure. Als wir diese Zersetzungsweisen noch nicht kannten, versuchten wir das Saponin durch Lösen desselben in einem Gemenge von siedendem Alkohol und Essigsäure zu reinigen, besonders einen geringen Gehalt an Aschenbestandtheilen auf diese Art zu entfernen. Das so gereinigte Saponin gab Zahlen, die mit dem auf die frühere Weise dargestellten nicht in Einklang zu bringen waren. Wir führen hier zwei Beispiele von solchen Analysen an.

I. 0,3195 Substanz gaben 0,6995 Kohlensäure und 0,2300 Wasser, bei 100° C. getrocknet.

Dies entspricht in 100 Th. folgender Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund
60 Aeq.	Kohlenstoff	360	60,00	59,70
48 „	Wasserstoff	48	8,00	7,99
24 „	Sauerstoff	192	32,00	32,31
		600	100,00	100,00

$$C_{60}H_{48}O_{24} = \underbrace{C_{24}H_{20}O_{14}}_{\text{Saponin.}} + \underbrace{3(C_{12}H_9O_3)}_{\text{Chinovasäure.}} + HO$$

II. 0,3530 Subst. gaben 0,7210 Kohlensäure und 0,2470 Wasser, bei 100° C. getrocknet.

0,3375 Subst. gaben 0,6265 Kohlens. und 0,2070 Wasser, bei 100° C. getrocknet.

0.2265 Subst. gaben 0,4595 Kohlens. und 0,1500 Wasser, bei 100° C. getrocknet.

			Berechn.	Gefund. a.	b.	c.
36 Aeq.	Kohlenstoff	216	55,38	55,69	55,56	55,32
30 „	Wasserstoff	30	7,69	7,77	7,47	7,79
18 „	Sauerstoff	144	36,93	36,54	36,97	36,89
		390	100,00	100,00	100,00	100,00

Alle drei Analysen sind mit Substanz von verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

$$C_{36}H_{30}O_{18} = \underbrace{C_{24}H_{20}O_{14}}_{\text{Saponin.}} + \underbrace{C_{12}H_9O_3}_{\text{Chinovasäure.}} + HO$$

Eine, längere Zeit mit Essigsäure und Alkohol gekochte Menge von Saponin gab folgende Zusammensetzung:

0,2475 Substanz gaben 0,5665 Kohlensäure und 0,2015 Wasser bei 100° C. getrocknet.

Dies giebt in 100 Theilen:

			Berechn.	Gefund.
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	63,16	62,42
10 „	Wasserstoff	10	8,77	9,04
4 „	Sauerstoff	32	28,07	28,54
		114	100,00	100,00

Das Saponin war also beinahe gänzlich in Chinovasäure und Kohlehydrat zersetzt worden.

Den angeführten Versuchen nach schliesst sich demnach das Saponin dem Aesculin und andern Bitterstoffen an, deren Mehrzahl bei genauerer Untersuchung sich als gepaarte Verbindungen eines Kohlehydrates erwiesen haben.

LXI.

Ueber die Zusammensetzung der Kuhbutter.

Von

Heintz.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Die Butter ist zuerst von Chevreul einer gründlicheren ntersuchung unterworfen worden, welche zu dem Resultat hrte, dass dieselbe aus einer Reihe Glycerin enthaltender Fette steht, welche bei ihrer Verseifung zur Bildung verschiedener tten Säuren Anlass geben, während sich aus allen Glycerin ssondert. Diese fetten Säuren sind theils mit den Wasser- mpfen flüchtig, theils nicht mit den Wasserdämpfen flüchtig, d bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, theils nicht flüssig, er bei der Temperatur der Atmosphäre fest. Zu ersteren chnete Chevreul die Buttersäure, Capronsäure und Caprin- ure, zu den letzteren Stearinsäure und Margarinsäure. Die ssige Säure war nach ihm Oelsäure.

Lerch zeigte später, dass zu der ersten Gruppe noch eine rte, die Caprylsäure komme, und Bromeis behauptete, dass flüssige, nicht flüchtige Säure der Butter eine eigenthümliche, n der Oelsäure verschiedene Säure sei, und dass die feste ure derselben keine Stearinsäure enthalte, sondern nur aus rgarinsäure bestehe.

Sind diese Angaben nach dem damaligen Stande der Wis- nschaft richtig, so darf man, da aus den Untersuchungen des rrn Heintz, welche schon früher der Akademie mitgetheilt rden sind, hervorgeht, dass die vermeintliche Margarinsäure Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure ist, unmittelbar hliessen, dass auch in der Butter Stearin und Palmitin ent- lten sind.

Hiervon sich zu überzeugen, hat Herr Heintz dadurch legenheit gehabt, dass Bromeis demselben eine kleine Menge r von ihm aus der Butter dargestellten Margarinsäure zur ntersuchung übersendete. Es gelang ihm, mit Hülfe der par- llen Fällung mit essigsaurer Magnesia Säureportionen daraus

darzustellen, welche durch Umkrystallisiren in reine Stearinsäure und reine Palmitinsäure übergeführt werden konnten.

Die Untersuchung einer grösseren Menge Butter hat Herrn Heintz zu folgenden Resultaten geführt.

Der flüssige, nicht flüchtige Theil der aus der Butter durch Verseifung entstandenen fetten Säuren ist nicht, wie Bromeis meint, eine besondere, von der Oelsäure verschiedene Säure, die Butterölsäure, sondern mit der gewöhnlichen Oelsäure vollkommen identisch. Es ist jedoch sehr schwer, gerade aus der Butter Verbindungen dieser Säure im ganz reinen Zustande zu erhalten. Das zuerst von Herrn Heintz dargestellte Barytsalz derselben enthielt genau eben so viel Baryterde als nach Bromeis der butterölsaure Baryt enthält. Durch umständliche Scheidungsmethoden gelang es jedoch endlich Herrn Heintz, reine ölsaure Baryterde zu erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $C_{36}H_{33}O_3\dot{B}a$ entsprach.

Aus dem festen Theil der aus der Butter gewonnenen fetten Säuren erhielt Herr Heintz mit Hülfe der schon früher von ihm beschriebenen Methode der Zerlegung von Gemischen fetter Säuren besonders viel reine Palmitinsäure. Die Butter enthält daher sehr viel *Palmitin*. Mit grösseren Schwierigkeiten hatte derselbe zu kämpfen, als er sich bemühte, die durch den früheren Versuch schon in der Butter nachgewiesene Stearinsäure darzustellen. Diese Schwierigkeiten beruhen namentlich darauf, dass die Menge der Stearinsäure in den Verseifungsprodukten der Butter nur gering ist, vor allen Dingen aber darauf, dass dieselbe noch eine andere, kohlenstoffreichere, in Alkohol schwerer lösliche und noch leichter bei der Fällung mit essigsaurer Magnesia niederfallende Säure enthält, welche zwar Herr Heintz wegen ihrer geringen Menge nicht hat rein darstellen können, von der er aber doch nachzuweisen vermochte, dass ihr Kohlenstoffgehalt höher als 38 Atome sein muss. Sehr wahrscheinlich machen es die Versuche desselben, dass die Zusammensetzung dieser Säure durch die Formel $C_{40}H_{40}O_4$ auszudrücken ist. Dieser neuen Säure legt Herr Heintz den Namen Butinsäure bei. In dem festen Theil der Butter ist also ausser Palmitin noch *Stearin* und *Butin* enthalten.

Endlich aber gelang es Herrn Heintz, aus den fetten uren der Butter eine kleine Menge einer zwischen 48° und ° C. schmelzenden Säure darzustellen, die, obgleich sie sicher ch nicht ganz rein war, doch in ihren Eigenschaften wie in rer Zusammensetzung so vollkommen mit der Myristinsäure bereinkommt, dass es keinem Zweifel unterworfen sein kann, ass auch diese Säure in derselben enthalten ist. Die Butter nthält daher auch *Myristin.*

Nach den Untersuchungen von Lerch enthält die Butter die Verbindungen des Glycerins mit

Buttersäure, deren Formel $C_8 H_8 O_4$ ist,
Capronsäure, „ „ $C_{12}H_{12}O_4$ „
Caprylsäure, „ „ $C_{16}H_{16}O_4$ „
Caprinsäure, „ „ $C_{20}H_{20}O_4$ „

Herr Heintz fand darin die Verbindungen desselben mit

Myristinsäure, deren Formel $C_{28}H_{28}O_4$ ist,
Palmitinsäure, „ „ $C_{32}H_{32}O_4$ „
Stearinsäure, „ „ $C_{36}H_{36}O_4$ „
Butinsäure, „ „ $C_{40}H_{40}O_4$ „

Es gilt hier das Gesetz, dass die ganze Reihe der Fette r fetten Säuren, deren Zusammensetzung durch die allgemeine rmel $C_{4n}H_{4n}O_4$ ausgedrückt werden kann, mit einziger Aushme der Pichurintalgsäure ($C_{24}H_{24}O_4$), von der Buttersäure an zur Butinsäure inclusive in der Butter enthalten ist, und ss alle die Glieder, deren Kohlenstoffatomzahl nicht durch 4 ndern nur durch 2 theilbar ist, nicht darin vorkommen, ein setz, welches schon Görgey für das Cocosnussöl nachgeesen hat.

Die Butter besteht demnach aus einem Gemisch von Oleïn r Butyrin, Capronin, Caprylin, Caprin, Myristin, Palmitin arin und Butin.

LXII.

Ueber Methplumbäthyl.

Von

Löwig.

In meiner Abhandlung über die Zinnäthyle habe ich angegeben, dass sich Blei, wie Zinn, in mehreren Atomverhältnissen mit Aethyl zu Radikalen verbinde, welche in ihren physikalischen wie chemischen Verhältnissen ganz mit den Zinnäthylen übereinkommen. Durch meine Berufung nach Breslau und durch die Einrichtung des daselbst erbauten chemischen Laboratoriums wurde meine Zeit zu sehr in Anspruch genommen, als dass ich die noch in Zürich begonnene Untersuchung der Bleiäthyle hätte beendigen können. Eine Notiz von Cahours und Riche in den *Compt. rend.* Bd. XXXVI, S. 1002, in welcher sie angeben, dass Blei von Jodäthyl in erhöhter Temperatur leicht angegriffen werde, veranlasst mich, einen Theil meiner Arbeit in dem Folgenden zu publiciren.

Lässt man auf eine Legirung von 1 Theil Natrium auf 6 Th. Blei, welche direkt wie das Zinnnatrium erhalten wird, Jodäthyl einwirken, so beginnt nach kurzer Zeit eine lebhafte Einwirkung. Schüttelt man nach beendigter Reaction die Masse mit Aether, so bleibt nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung bei abgehaltener Luft ein Gemenge von Radikalen zurück, deren Trennung wegen der übereinstimmenden physikalischen Verhältnisse nicht ausgeführt werden kann. Die Radikale sind vollkommen farblos, ziemlich dünnflüssig, flüchtig, von keinem stark hervortretenden Geruch, in Wasser ganz unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und Aether. Sie rauchen nicht an der Luft, aber angezündet verbrennen sie unter Entwicklung eines starken Dampfes von Bleioxyd; sie entzünden sich beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure und explodiren mit grosser Heftigkeit beim Zusammenbringen mit Jod und besonders mit Brom. Lässt man die weingeistige oder ätherische Lösung an der Luft verdunsten, so scheidet sich ein weisses, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches, amorphes Pulver aus, welches

t den Säuren krystallisirbare Salze bildet, und in der Lösung findet sich eine stark alkalisch reagirende Basis, das *Methumbäthyloxyd*, dessen Radikal bei der Einwirkung des Jodıyls auf Zinnnatrium in überwiegender Menge gebildet wird, d dessen wesentliche Verhältnisse in dem Folgenden beschrieben rden sollen.

Methplumbäthyl. Pb_2Ae_3. Die Zusammensetzung des Rakals, wie dieselbe aus seinen Verbindungen hervorgeht, ist:

2 At.	Blei	208	70,52
12 „	Kohlenstoff	72	24,41
15 „	Wasserstoff	15	5,07
		295	100,00

Methplumbäthyloxyd. $(Pb_2Ae_3)O$. Wird zu der weinistigen Lösung des Radikalgemenges so lange eine mit Weinist versetzte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, s kein metallisches Silber mehr gefällt wird, so enthält die m Silber abfiltrirte Flüssigkeit das salpetersaure Methplumbhyloxyd gelöst. Um das Oxyd zu erhalten, wird diese Lösung erst mit einer weingeistigen Kalilösung und dann mit Aether schüttelt; durch Zusatz einer gehörigen Quantität Wasser gennt man eine ätherische Lösung des Oxyds und durch Vernsten des Aethers in einem Destillationsapparate das reine thplumbäthyloxydhydrat in Gestalt einer dicköligen Flüssigkeit, lche nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse gesteht. Basis ist in Weingeist und Aether leicbt löslich, auch vom sser wird sie in geringer Menge aufgenommen; sie ist chtig; hält man über dieselbe einen mit Salzsäure befeuchen Glasstab, so bilden sich weisse Nebel. Beim Erwärmen dampft sie unter Verbreitung weisser, heftig zum Niessen zender Dämpfe, eine Eigenschaft, welche auch dem Radikal d sämmtlichen Verbindungen zukommt. Die Lösungen der sis reagiren stark alkalisch, sie besitzen einen unangenehmen ıarfen, ätzenden Geschmack und bewirken ein höchst unangemes Gefühl im ganzen Schlunde. Die Basis fühlt sich schlüig an, wie Kalihydrat, und zieht an der Luft schnell Kohlenre an. Die Zusammensetzung des reinen Oxydes ist:

2 At.	Blei	208	69,07
12 „	Kohlenstoff	72	23,92
15 „	Wasserstoff	15	4,98
1 „	Sauerstoff	8	2,03
		301	100,00

Das Hydrat besteht aus:

1 At.	Methplumbäthyloxyd	301	97,10
1 „	Wasser	9	2,90
		310	100,00

Kohlensaures Methplumbäthyloxyd. $(Pb_2Ae_3)O, CO_2$. Man erhält diese Verbindung in glänzenden, harten, kleinen Krystallen, wenn man die weingeistige Lösung des Oxyds langsam an der Luft verdunsten lässt. Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, auch von Weingeist und Aether wird sie nur in geringer Menge aufgenommen. Von salzsäurehaltigem Weingeist wird sie leicht und unter Brausen gelöst; sie besitzt einen starken brennenden Geschmack und verhält sich im Allgemeinen wie ein alkalisches kohlensaures Salz.

Zur Bestimmung des Bleies wurde die Verbindung in einer geräumigen Platinschale mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und dann tropfenweise concentrirte Salpetersäure so oft zugesetzt, bis die Oxydation beendigt. Das Ganze wurde dann auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand zuletzt bis zum Glühen erhitzt. Während der Oxydation muss die Schale mit einer Glasplatte bedeckt werden, damit durch Sprützen kein Verlust stattfindet.

0,516 Substanz gaben:
  0,480 schwefelsaures Bleioxyd = 63,87 Blei.
0,422 Substanz gaben:
  0,394 schwefelsaures Bleioxyd = 63,74 Blei.
0,632 Substanz gaben:
  0,553 Kohlensäure = 23,93 Kohlenstoff.
  0,276 Wasser = 4,74 Wasserstoff.
0,420 Substanz gaben:
  0,360 Kohlensäure = 23,40 Kohlenstoff.
  0,186 Wasser = 5,00 Wasserstoff

oder:

2	At. Blei	208	64,00	63,87	63,74
13	„ Kohlenstoff	78	24,00	23,93	23,40
15	„ Wasserstoff	15	4,62	4,74	5,00
3	„ Sauerstoff	24	7,38	7,46	7,86
		325	160,00	100,00	100,00

Schwefelsaures Methplumbäthyloxyd. $(Pb_2Ae_3)O, SO_3$. Diese Verbindung wird rein erhalten, wenn zu der weingeistigen Lösung des Oxyds tropfenweise und mit der Vorsicht verdünnte Schwe-

säure gesetzt wird, dass die Basis im Ueberschuss bleibt. Es entsteht sogleich ein blendend weisser krystallinischer Niederschlag, welcher einige Male mit Weingeist und dann mit Aether ausgewaschen wird. Das Salz ist in Wasser, absolutem Weingeist und in Aether fast unlöslich. Setzt man aber zu dem Weingeist einige Tropfen Salzsäure, so wird es sogleich und in reichlicher Menge gelöst; Schwefelsäure so wie andere Säuren verhalten sich auf gleiche Weise. Aus der sauren Lösung krystallisirt das Salz in ziemlich grossen, glänzenden, harten octaëdrischen Krystallen.

0,257 Substanz gaben:
  0,232 schwefels. Bleioxyd = 61,4 Blei.
0,351 Substanz gaben:
  0,309 schwefels. Bleioxyd = 60,3 Blei.
0,400 Substanz gaben:
  0,348 schwefels. Bleioxyd = 59,5 Blei.
0,563 Substanz gaben:
  0,498 schwefels. Bleioxyd = 60,6 Blei.
0,452 Substanz gaben:
  0,399 schwefels. Bleioxyd = 60,4 Blei.
0,394 Substanz gaben:
  0,135 schwefels. Baryt = 11,74 Schwefelsäure.
0,605 Substanz gaben:
  0,205 schwefels. Baryt = 11,67 Schwefelsäure.
0,533 Substanz gaben:
  0,9395 Kohlensäure = 20,30 Kohlenstoff.
  0,217 Wasser = 4,48 Wasserstoff.
0,471 Substanz gaben:
  0,351 Kohlensäure = 20,33 Kohlenstoff.
  0,203 Wasser = 4,60 Wasserstoff.

oder:

2 At.	Blei	208	60,60	61,40	60,30	59,5	60,6	60,4
12 „	Kohlenstoff	72	20,90	20,30	20,33			
15 „	Wasserstoff	15	4,30	4,48	4,60			
1 „	Sauerstoff	8	2,54	2,08	3,10			
1 „	Schwefelsäure	40	11,66	11,74	11,67			
		343	100,00	100,00	100,00			

Salpetersaures Methplumbäthyl. $(Pb_2Ae_3)O, NO_5$. Verdunstet man die weingeistige Lösung dieses Salzes, welche man erhält, indem man die weingeistige Lösung des Radikals mit

salpetersaurem Silberoxyd auf die oben angegebene Weise zersetzt, auf dem Wasserbade, so bleibt dasselbe in Gestalt einer farblosen, dicköligen Flüssigkeit zurück, von butterartigem Geruch und scharf brennendem Geschmack, welche nach einiger Zeit zu einer krystallinischen, fettig anzufühlenden Masse erstarrt. Diese Verbindung ist in Weingeist und Aether leicht löslich, beim Erhitzen zersetzt sie sich unter schwacher Verpuffung. Erwärmt man die weingeistige Lösung längere Zeit, so scheidet sich eine kleine Menge salpetersaures Bleioxyd aus.

Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde die weingeistige Lösung des Salzes mit Barytwasser geschüttelt und hierauf das Ganze auf einem Wasserbade verdunstet. Der Rückstand wurde zuerst zur Entfernung des Oxydes mit absolutem Weingeist, dem etwas Aether zugesetzt war, extrahirt, dann mit Wasser behandelt, aus der filtrirten wässrigen Lösung der noch vorhandene Baryt durch Kohlensäure und zuletzt der noch gelöste Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

0,715 Substanz gaben:
  0,226 schwefelsauren Baryt = 14,65 Salpetersäure.
0,509 Substanz gaben:
  0,163 schwefelsauren Baryt = 14,89 Salpetersäure

entsprechend:

2 At.	Blei	208	58,21		
12 „	Kohlenstoff	72	20,17		
15 „	Wasserstoff	15	4,20		
1 „	Sauerstoff	8	1,29		
1 „	Salpetersäure	54	15,13	14,65	14,89
		357	100,00		

Chlormethplumbäthyl. $(Pb_2 Ae_3)Cl$. Man erhält diese Verbindung, wenn man das schwefelsaure Salz in Weingeist, zu dem etwas Salzsäure gesetzt wird, löst, hierauf mit Chlorbaryum fällt, das Ganze mit Aether schüttelt und dann so viel Wasser zusetzt, dass sich der Aether, welcher die Verbindung gelöst enthält, wieder ausscheidet. Bei dem freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt sie in ausgezeichnet schönen, langen, stark glänzenden Nadeln, welche sich leicht in Aether und Weingeist lösen und beim schwachen Erwärmen einen starken senfölähnlichen Geruch entwickeln. Erhitzt man die Verindung in einer engen Glasröhre, so tritt schon bei niederer

emperatur eine schwache Verpuffung ein unter Bildung von blorblei und Abscheidung von metallischem Blei.

0,560 Substanz gaben:

0,514 schwefels. Bleioxyd = 62,66 Blei.

0,314 Substanz gaben:

0,288 schwefels. Bleioxyd = 62,74 Blei.

0,352 Substanz gaben:

0,276 Kohlensäure = 21,58 Kohlenstoff.

0,158 Wasser = 4,85 Wasserstoff.

0,530 Substanz gaben:

0,418 Kohlensäure = 21,51 Kohlenstoff.

0,227 Wasser = 4,71 Wasserstoff.

0,840 Substanz gaben:

0,358 Chlorsilber = 10,54 Chlor.

1,087 Substanz gaben:

0,465 Chlorsilber = 10,58 Chlor

oder:

2 At.	Blei	208	62,93	62,66	62,74
12 „	Kohlenstoff	72	21,78	21,68	21,51
15 „	Wasserstoff	15	4,56	4,85	4,71
1 „	Chlor	35,5	10,73	10,54	10,58
		330,5	100,00	99,63	99,54

Brommethplumbäthyl. $(Pb_2Ae_3)Br$. Man erhält diese Verindung auf gleiche Weise, wie die vorhergehende, nur löst man as schwefelsaure Salz in Weingeist auf, den man mit Schwelsäure angesäuert, und setzt dazu eine weingeistige Lösung von romkalium. Das Salz krystallisirt aus der ätherischen Lösung, ie die Chlorverbindung, in langen Nadeln, und ist von derlben nach den äussern Verhältnissen nicht zu unterscheiden.

0,460 Substanz gaben:

0,228 Bromsilber = 20,98 Brom.

0,723 Substanz gaben:

0,360 Bromsilber = 21,23 Brom

entsprechend:

2 At.	Blei	208	55,46		
12 „	Kohlenstoff	72	19,20		
15 „	Wasserstoff	15	4,01		
1 „	Brom	80	21,33	20,98	21,23
		375	100,00		

Jodmethplumbäthyl. Setzt man zu der mit etwas Schwelsäure angesäuerten weingeistigen Lösung des schwefelsauren

Salzes eine weingeistige Jodkaliumlösung, schüttelt hierauf mit Aether und operirt im Uebrigen, wie bei den vorhergenannten Haloidverbindungen, so scheidet sich bei dem freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung des Jodmethplumbäthyls Jodblei in sehr schönen perlmutterglänzenden gelben Blättchen in beträchtlicher Menge ab. Wird die Verdunstung rasch vorgenommen, so bleibt eine farblose ölige Flüssigkeit zurück von penetrantem Geruch, in welcher sich in kurzer Zeit ebenfalls Jodblei ausscheidet. Unterwirft man die noch nicht zersetzte Verbindung mit Wasser einer Destillation, so erfolgt sogleich die Ausscheidung des Jodbleies, während ein farbloses dünnflüssiges Liquidum mit den Wasserdämpfen übergeht, welches nun keine freiwillige Zersetzung mehr erleidet, und einen höchst stechenden, senfölähnlichen Geruch besitzt.

Die Analyse dieses Destillats gab folgende Resultate:

0,683 Substanz gaben:
0,430 Jodsilber = 34,16 Jod.

0,793 Substanz gaben:
0,424 schwefels. Bleioxyd = 36,58 Blei.

0,731 Substanz gaben:
0,675 Kohlensäure = 25,11 Kohlenstoff.
0,378 Wasserstoff = 5,7 Wasserstoff.

Diese Resultate würden zu der Formel $(Pb_4 Ae_{12}) J_3$ stimmen:

4 At.	Blei	416	36,40	36,58
48 „	Kohlenstoff	286	25,02	25,11
60 „	Wasserstoff	60	5,24	5,70
3 „	Jod	381	33,34	34,16
		1143	100,00	

Ueber die eigentliche Zusammensetzung dieser Substanz müssen weitere Untersuchungen entscheiden.

LXIII.
Notizen.

1) Ueber das Wismuth.

R. Schneider giebt in einer Abhandlung über das Wismuth (Pogg. Ann. XC, 166) die Analyse eines neuen Wismuthminerals, welches er *Kupferwismuthglanz* nennt. Er erhielt dasselbe aus dem Mineralienkabinet der Universität in Berlin, bezeichnet als „Wismuthglanz vom Tannenbaum im Johann-Georgenstädter, resp. Schwarzenberger Reviere". Es hatte folgende Gestalt und Eigenschaften: dünne, säulenförmige, längsgestreifte Krystalle, hellgrau bis zinnweiss, lebhaft metallglänzend, in ein loses oder dichteres Aggregat von krystallinisch körnigem Quarz maschenartig eingelagert. Aeusserlich dem Wismuthglanz der obigen Fundstätte ziemlich ähnlich, verhält es sich jedoch chemisch anders; es verliert beim Erhitzen in offener Glasröhre leicht Schwefel, schmilzt auf Kohle unter Aufschäumen und giebt mit Soda ein nicht unbedeutendes Kupferkorn, die Lösung in Salpetersäure ist intensiv blaugrün gefärbt und wird durch Ammoniak dunkelblau. Heisse concentrirte Salzsäure zersetzt es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Hinterlassung eines geringen schwarzen Rückstandes, der aus Schwefelkupfer besteht. Die Salzsäure löst Kupfer als Chlorür und eine Spur Eisen, letzteres wahrscheinlich aus dem Ganggestein.

Die quantitative Analyse wurde auf die bekannte Weise durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure ausgeführt, und rücksichtlich der Trennung des Wismuths vom Kupfer bemerkt der Verf., dass die Methode mittelst kohlensauren Ammoniaks vollkommen kupferfreies Wismuthoxyd giebt, wenn man den Niederschlag zwei bis drei Mal in Salpetersäure auflöst und durch kohlensaures Ammoniak wieder ausfällt. Der Schwefel wurde theils als schwefelsaure Baryterde, theils als solcher bestimmt, dann aber jedes Mal auf etwa beigemengten feuerbeständigen Rückstand geprüft.

Die Resultate der Analyse gaben als Zusammensetzung des Erzes in 100 Theilen im Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Untersuchungen:

Bi	62,16
Cu	18,72
S	18,83
	99,71

Dies entspricht der Formel $CuS\,BiS_3$, welche verlangt:

Bi	62,04
Cu	18,87
S	19,09

Der Kupferwismuthglanz ist also dem Kupferantimonglanz von Wolfsberg analog zusammengesetzt, indem in ersterem $\dddot{Bi}$ die Stelle von $\dddot{Sb}$ im letztern einnimmt, ähnlich wie das Nadelerz, $\acute{Cu}_2\dddot{Bi} + \acute{Pb}_4\dddot{Bi}$, dem Bournonit, $\acute{Cu}_2\dddot{Sb} + \acute{Pb}_4\dddot{Sb}$ entspricht. Ob der Kupferwismuthglanz mit dem Kupferantimonglanz isomorph ist?

---

2) *Ueber das spec. Gewicht des Selens.*

Von F. G. Schaffgotsch.

(Pogg. Ann. XC, 66.)

Bekanntlich erhält man das Selen unter sehr verschiedenem äussern Ansehen, nämlich sowohl glasig und glänzend mit muscheligem Bruch, als auch körnig mit mattem unebenen Bruch, und zwar finden sich diese beiden Zustände nicht selten an benachbarten Stellen ein und desselben Stücks. Sie sind durch das schnelle oder langsame Erkalten der geschmolzenen Masse bedingt und der körnig-matte Zustand hängt namentlich von dem längern Verweilen des Selens in der Nähe des Erstarrungspunktes ab. Der Verf. hat das spec. Gew. dieser beiden Modificationen, einer jeden für sich und beider im gemischten Zustande und endlich auch das des blutrothen flockigen Selens, wie es aus Lösungen gefällt wird, untersucht. Das Resultat ist folgendes:

1) Das glasige Selen hat ein spec. Gew. von 4,282 bei 16° R.

2) Das blutrothe flockige Selen hat dasselbe spec. Gewicht, wie das glasige, mag es durch Wärme seine Farbe und scheinbares Volum geändert haben oder nicht.

3) Das matte körnige Selen hat das höchste spec. Gewicht von 4,801 bei 16° R.

Das glasige Selen erhält man stets, wenn nicht sehr grosse Mengen geschmolzenen Selens der freiwilligen Erkaltung unter gewöhnlichen Umständen überlassen werden; beschleunigt man das Abkühlen durch Eintauchen in kaltes Quecksilber, so ist man des Erfolgs stets sicher. Das körnige matte Selen nennt der Verf. krystallinisch und erhielt es, indem er 8—12 Grm. Selen in einem Glasrohr, welches in 16—18 Pfund Sand bis 200° R. erwärmt wurde, der freiwilligen Erkaltung überliess. Es zeigte deutliche Glaskopfstructur. Das flockige rothe Selen erhielt er durch Auflösen von Selen in kochendem schwefligsauren Natron, Uebersättigen der Lösung mit Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen über Schwefelsäure. Es wird dabei braunroth, mit Wasser bis zu 40° R. erwärmt wird es grauschwarz und schrumpft auf $^1/_{10}$ seines Volums zusammen.

Die Versuche zur Bestimmung des spec. Gew. sind theils in Wasser, theils in Alkohol vorgenommen, und all' die Sorgfalt angewendet, um die Fehler bei einem so schwer benetzbaren und im geschmolzenen Zustande schwer luftfrei zu erhaltenden Stoffe zu vermeiden. Alkohol löst gar kein Selen und benetzt das Pulver leicht, eignet sich daher am besten zur Bestimmung des spec. Gewichts. Die Resultate der einzelnen Versuche sind alle für 16° R. umgerechnet; wir lassen dieselben mit Uebergehung derer, in welchen die gemischten Modificationen und lufthaltiges untersucht sind, nachstehend folgen:

1. Glasiges Selen, muschliger Bruch, theils in	4,2686	4,2586	4,2618	4,2758	4,2859
Stücken, theils als Pulver gewogen.	4,2822		4,2832		
2. Körniges Selen, matt, uneben, theils in Klumpen	4,7325	4,7337	4,7718	4,7735	4,7704
theils als Pulver gewogen.	4,8013	4,8015	4,8048	4,7955	
3. Rothes Selen, flockig amorph, theils als sol-	3,6358	3,5409	4,2571	4,2454	
ches, theils durch Wärme grauschwarz geworden.	4,2774	4,2746	4,2465 (grauschwarzes)		

3) Die Krystallform des chlorsauren Baryts,

welche Wächter (s. dies. Journ. XXX, 323) als zwei- und zweigliedrig beschrieben hatte, ist von Rammelsberg (chem.-krystallograph. Untersuch. Pogg. Ann. XC, 16) übereinstimmend mit Kopp zwei- und eingliedrig gefunden. Das Achsenverhältniss in dem als Grundform angenommenen Octaëder ist a : b : c = 1,1446 : 1 : 1,2048 und der Winkel der Achsen a und c = 85°. Die Krystalle sind ziemlich lange rhombische Prismen mit einer auf die stumpfe Seitenkante aufgesetzten Zuschärfung, deren Kante bisweilen durch eine schiefe Endfläche c abgestumpft wird.

Bromsaurer Baryt, $\dot{B}a\dot{\ddot{B}}r + \dot{H}$, ist vollkommen isomorph mit dem chlorsauren. Eben so die *bromsaure Strontianerde*, $\dot{S}r\dot{\ddot{B}}r + \dot{H}$.

Isomorph fand Rammelsberg ferner: essigsaure Barylerde, $\dot{B}a\bar{A} + 3\dot{H}$, mit essigsaurem Bleioxyd, $\dot{P}b\bar{A} + 3\dot{H}$ (Krystallsystem zwei- und eingliedrig); essigsaures Nickeloxydul, $\dot{N}i\bar{A} + 4\dot{H}$, mit essigsaurem Kobaltoxydul, $\dot{C}o\bar{A} + 4\dot{H}$ (Krystallsystem zwei- und eingliedrig) und mit beiden vielleicht essigsaures Manganoxydul, $\dot{M}n\bar{A} + 4\dot{H}$.

---

4) Ueber den Ammoniakgehalt der Wässer.

(*Compt. rend.* Sept. 1853, p. 468.)

Veranlasst durch Boussingault's Abhandlung über den Ammoniakgehalt in den Wässern, bemerkt E. Marchand, dass er in einer Arbeit „über Trinkwässer im Allgemeinen", die jetzt der Akademie der Wissenschaften zur Beurtheilung vorgelegt worden ist, über dieselbe Frage, welche Boussingault behandelt, Aufschluss zu gewinnen gesucht und die Gegenwart des Ammoniaks im Regen- und Schneewasser nachgewiesen habe. Auch habe er mit gleicher Sorgfalt den Gehalt an Ammoniak in Brunnen-, Quell- und Flusswässern aus der Umgegend von Havre, und Yvetot bestimmt. Aus seinen Untersuchungen geht hervor,

dass die Menge des in diesen Wässern enthaltenen zweifach-kohlensauren Ammoniaks zwischen 0,00097 und 0,006040 Grm. pro Liter, folglich die Menge des Ammoniakgases zwischen 0,000235 und 0,00147 schwebt.

Diese Resultate stimmen recht gut mit denen von Boussingault überein, sie beweisen aber auch, dass dessen Behauptung, man habe bis jetzt nur den Ammoniakgehalt der Regenwässer genau geprüft, auf M.'s seit 1843 angestellte Untersuchungen nicht anzuwenden ist.

Ausserdem bemerkt Boussingault, es würde sehr interessant sein, auch den Ammoniakgehalt des Meerwassers einer genauen Untersuchung zu unterwerfen. Auch das ist bereits durch Marchand geschehen, indem er zugleich auf die merkwürdige Erscheinung des Verschwindens der Nitrate in dem Meerwasser hingewiesen hat.

Nach seiner Analyse des Meerwassers, welches zwei Meilen vor dem Hafen von Fécamp geschöpft wurde, enthält dasselbe im Kilogramm 0,00178 Grm. Chlornatrium mit einer Spur phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, also 0,0057 Grm. Ammoniak. Boussingault fand im Kilogrm. nur 0,00020 Grm. Ammoniak.

---

5) *Versilberung des Glases.*

Power bringt (*Compt. rend.* Sept. 1853, p. 428) ein Mittel zur *Verbesserung der Glasversilberung* in Vorschlag. Man hat, um eine auf Glas aufgetragene Silberschicht in gutem Zustande zu erhalten, verschiedene Firnisse auf die Rückseite derselben aufgetragen; da sich aber keiner derselben als zweckdienlich erwies, schlägt Power vor, auf galvano-plastischem Wege über die erste Silberschicht eine zweite anzubringen.

---

6) *Branntwein aus Milch.*

Landerer berichtet (Buchner's Repert, f. Ph. Bd. II, Heft 6, p. 269) *über ein berauschendes Getränk aus Ziegen-*

und Kameelmilch. Dasselbe bereitet man in Arabien, indem man Ziegen- oder Kameelmilch in aus Ziegenfellen bereiteten Säcken sauer werden lässt. Die sich abscheidende Flüssigkeit, welche sauer und geistig riecht und schmeckt, wird in einem thönernen Destillirgefässe der Destillation unterworfen. Das erhaltene Produkt ist grösstentheils saurer Natur, besitzt aber noch einen ranzigen Geruch, der von Buttersäure herzurühren scheint. Die Araber nennen dies Getränk *Iraky*, welches bisweilen sehr stark berauschend wirken soll. Um den Iraky wohlschmeckend zu machen, lässt man ihn längere Zeit mit süssen Früchten in Berührung, und erhält dadurch an Farbe, Geruch und Geschmack sehr verschiedene berauschende *Bosas* und *Scherbets*, d. h. theils säuerliche, theils süsse Getränke.

---

7) *Ueber die Einwirkung des Chlors auf Chinin*

sagt A. Vogel (Buchner's Repert. f. Pharm. Bd. II, p. 289): Die rothe Färbung, die entsteht, wenn man eine schwefelsaure Chininlösung mit Chlorwasser und dann mit Ferrocyankalium versetzt, ist fälschlich einer Cyanverbindung des Chinins oder auch der Einwirkung des Chlors auf Blutlaugensalz zugeschrieben worden. Versetzt man nämlich eine alkoholische schwefelsaure Chininlösung mit frisch bereitetem Chlorwasser und dann mit einigen Tropfen Ammoniak, so entsteht, wie bekannt, eine smaragdgrüne Färbung. Ist ein Ueberschuss von Ammoniak vermieden worden, so verliert die grüne Lösung auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasser ihre Farbe, geht ins Violette über und wird tief dunkelroth. Es ist demnach die rothe Färbung ohne Gegenwart irgend einer Cyanverbindung hervorgebracht. Dieselbe kann auch durch Kalk- und Barytwasser, durch phosphorsaures und borsaures Natron erzeugt werden, wenn man sie einer chlorhaltigen Lösung von schwefelsaurem Chinin zusetzt. Wendet man Kalilösung statt des Ammoniaks an, so entsteht eine schwefelgelbe Färbung; bringt man jedoch ein *Stück* Kali in die mit Chlorwasser versetzte Chininlösung, so bildet sich um das sich lösende Kali ein rother Kreis, der aber verschwindet, wenn sich mehr Kali löst, und in eine gelbe Färbung übergeht. Schwe-

felsaures Chinin, mit Chlorkalk zusammengerieben und der Luft ausgesetzt, nimmt ebenfalls nach einigen Wochen eine rothbraune Färbung an. Diese Versuche scheinen zu beweisen, dass die rothe Färbung von einer Verbindung des schwefelsauren Chinins mit Chlor herrührt. Hierzu kommt, dass die Chininsalze durch Chlor violett oder rosenroth gefärbt werden können. Das Ferrocyankalium hat zur Hervorbringung der rothen Färbung nur den Vorzug vor andern Substanzen, dass es nicht leicht im Ueberschuss angewendet werden kann.

Noch hat Vogel ermittelt, unter welchen Umständen die besprochene Reaction des Chlorwassers und Ferrocyankaliums auf schwefelsaures Chinin am sichersten gelingt. Man bringt schwefelsaures Chinin in eine Probirröhre und übergiesst es mit Wasser, so dass ein grosser Theil ungelöst bleibt, giesst, nachdem man umgeschüttelt, einige Tropfen auf ein Uhrglas, und setzt so viel starkes und salzsäurefreies Chlorwasser hinzu, dass eine klare, etwas gelbliche Lösung entsteht. Zu dieser Lösung wird fein gepulvertes Ferrocyankalium gebracht, bis es sich hellrosenroth färbt. Die hellrothe Farbe geht bald und besonders schnell, wenn noch etwas mehr von dem gepulverten Ferrocyankalium zugesetzt wird, ins tief Dunkelrothe über.

---

8) *Ueber die Coca-Blätter.*

(Archiv d. Pharm. v. Wackenroder u. Bley. Col. 1853, p. 23.)

Eine interessante Anwendung macht man nach v. Schlechtendal in Peru und Brasilien von den Blättern des *Erythroxylon coca Lam.* Dieselben, von der Grösse der Kirschbaumblätter, besitzen einen krautartigen, bei längerem Verweilen im Munde bittersüssen etwas zusammenziehenden Geschmack und angenehmen Geruch, und bilden oft mehrere Tage lang die einzige Nahrung der Bergleute und Fussboten in Peru, indem man sie mit einem aus der Asche der ausgekörnten Maisähren bereiteten Teige zu Kügelchen knetet, die man so lange im Munde behält, als man noch einen starken und herben Geschmack davon hat, und dann wegwirft. Die *Coca* enthält Gummi, wenig Harz und äusserst tonische, calmirende und nährende Wirkung. Die Indianer

trinken beim Erkranken einen Thee davon, auch trocknen und pulvern sie die Blätter und füllen sich mit dem Pulver den Mund, um Hunger und Müdigkeit zu beschwichtigen. Es vermehrt die Speichelabsonderung, sättigt und stärkt. Im Uebermass oder von Nervenschwachen genossen, bewirkt es Abspannung.

Durch diese interessanten Thatsachen veranlasst, nahm der Verf. eine Untersuchung der *Coca-Blätter* vor, die, wie er bemerkt, allerdings bis jetzt zu keinem sehr befriedigenden Resultat führte.

1 Grm. dieser Blätter wurde mit kaltem und dann mit siedenden 84-grädigen Alkohol ausgezogen. Das beim Abdestilliren der Auszüge in der Retorte Zurückgebliebene war stark grün gefärbt und ohne merkliche Wirkung auf Lakmuspapier. Die Anwendung der üblichen Reagentien wies den sogenannten eisengrünenden Gerbstoff darin nach. Der abdestillirte Weingeist verhielt sich fast wie reiner. In der wässrigen Abkochung der mit Weingeist ausgezogenen Blätter waren nur die gewöhnlichen Extractivstoffe nachzuweisen. Man kann daher die Wirksamkeit dieser Blätter ihrem Gehalte an Gerbstoff, verbunden mit dem schwachen Aroma beimessen, ungefähr wie es beim grünen Thee der Fall ist, denn dem Theïngehalte kann man, wie der Verf. glaubt, die aufregende Wirkung des so verdünnten Theeaufgusses schwerlich beimessen. Es ist möglich, dass auch in dem *Coca* ein ähnlicher stickstoffreicher Pflanzenstoff enthalten ist, durch welchen, in Verbindung mit dem Gerbstoff und dem Arom, diese Blätter die merkwürdige Wirkung auf den Körper ausüben.

---

9) *Ueber eine bequeme Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Jod.*

Von Thornton J. Herapath.

(*Phil. Magaz. and Journ. of Science.* Septbr. 1853, p. 185.)

Die Bestimmung kleiner Mengen von Jod ist oft mit Schwierigkeiten verbunden. Eine einfache Methode, die ich ausfindig gemacht habe, wird daher der Veröffentlichung nicht unwerth

sein. Sie beruht auf der Gay-Lussac'schen Methode zum Analysiren von Silbermünzen, und der Horsford'schen zur Bestimmung des Bleies in Trinkwässern mittelst graduirter Flüssigkeiten. Als Reagens bediene ich mich eines Palladiumsalzes, welches bekanntlich in Jodlösungen und Lösungen von Jodüren einen braunen oder bräunlich-schwarzen Niederschlag von Palladiumjodür hervorbringt. Bei Gegenwart geringer Mengen von Jod bleibt jedoch der Niederschlag suspendirt in der Lösung, die je nach der Grösse des Jodgehalts eine mehr oder weniger dunkelbraune Färbung annimmt. Bereitet man sich daher Musterlösungen von bestimmtem Jodgehalt, so kann man durch Vergleichung der Intensität der Färbung den Jodgehalt einer zu untersuchenden Flüssigkeit leicht mit grösster Genauigkeit erkennen.

Um zunächst die Musterlösungen zu bereiten, löst man 1,309 Grain reines Jodkalium (entsprechend 1 Grain Jod) in 10000 Grains Wasser. Diese mit No. I. bezeichnete Lösung enthält ziemlich genau 0,01 p. C. Jod. Durch Verdünnung mit Wasser stellt man sich darauf andere Lösungen her, die man mit No. II, III, IV. etc. bezeichnet. Das Jod in der zu prüfenden Substanz wird in Hydriodsäure oder irgend ein lösliches Jodür übergeführt, dann bringt man letztere in ein Colorimeter und fügt die nöthige Menge, d. h. so viel Wasser hinzu, dass 100, 500, 1000 oder mehr Grain Wasser zugegen sind. Setzt man dann tropfenweise Palladiumlösung zu, bis sich die Farbe nicht mehr ändert, und vergleicht letztere mit der Farbe der oben erwähnten, in Glasröhren von ähnlichem Durchmesser gebrachten Musterflüssigkeiten, welche in gleichem Volum Wasser bekannte Mengen von Jod enthalten, so kann man leicht bestimmen, zwischen welche von den die Skala bildenden Probeflüssigkeiten die zu untersuchende Lösung fällt, oder welcher sie am nächsten kommt.

Die Musterflüssigkeiten können in Glasröhren verschlossen zu späteren Versuchen aufbewahrt werden, nur muss man Sorge tragen, dass während der Versuche der Niederschlag von Palladiumjodür vollständig suspendirt ist. So kann man $^1/_{20000}$ von 1 Grain Jod noch mit grösster Leichtigkeit schätzen. Bisweilen ist es vorzuziehen, nur eine Musterlösung anzuwenden; der

Jodgehalt in der zu untersuchenden Flüssigkeit wird dann durch Bestimmung der Wassermenge gefunden, welche ihr zugesetzt werden muss, damit ihre Farbe der der Normalflüssigkeit gleich wird.

Literatur.

Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Von Dr. Adolph Strecker. Prof. d. Chem. a. d. Univ. zu Christiania. Mit 44 Holzschnitten. A. u. d. Titel:

Regnault-Strecker's kurzes Lehrbuch der Chemie. Zweiter Band. Organische Chemie. Braunschweig. F. Vieweg u. Sohn. 1853.

Anfangsgründe der Krystallographie. Von Dr. C. F. Naumann, Prof. a. d. Univ. zu Leipzig. Zweite verm. u. verb. Aufl. Mit 26 Steindrucktafeln. Arnoldische Buchhandlg. 1854.

Die Nahrungsstoffe. Grundlinien einer allgemeinen Nahrungslehre von F. C. Donders, med. Dr., Prof. in Utrecht. A. d. Holländ. übers. v. P. B. Bergrath, med. Dr., prakt. Arzt. Crefeld 1853. H. Funke'sche Buchhandlg. Gustav Kühler. 8. 108 S.

Gregory-Gerding's organische Chemie oder kurzes Handbuch der organischen Chemie nach der dritten Aufl. der „*Outlines of organic chemistry*“ von Dr. med. William Gregory, Prof. d. Chemie an der Universität Edinburgh. Frei bearbeitet mit zahlreichen Zusätzen von Dr. Th. Gerding. In 3 Lieferungen. Mit i. d. Text eingedr. Holzschn. etc. Erste Liefrng. Braunschweig. C. L. Schwetschke und Sohn. (M. Bruhn.) 1854.

Grundzüge der Physik als Compendium zu seinen Vorlesungen von Dr. G. S. Ohm. Erste Abth. Allgemeine Physik. Mit 80 Holzschn. Nürnberg 1853. Im Verlag bei J. L. Schrag. 8. 193 S.

LXIV.

Ueber *Pinus sylvestris.*

Von

A. Kawalier.

(Aus d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. XI, 344.)

Die Bäume, welche gefällt wurden, um das Material zur vorliegenden Untersuchung zu geben, waren 60 bis 80 Jahre alt. Die Nadeln, die Rinde, Borke und das Holz wurden mechanisch von einander getrennt und jeder Theil für sich in Arbeit genommen.

A. Die Nadeln.

Die zerschnittenen Nadeln wurden mit 40gradigem Weingeist ausgekocht, das weingeistige Decoct im Wasserbade der Destillation unterworfen und der Rückstand mit Wasser vermischt. Man erhält auf diese Art eine wässrige, etwas trübe Flüssigkeit und eine dunkelgrüne, klebrige, vogelleimartige Harzmasse. Mit dem Weingeist geht bei der Destillation der grösste Theil des flüchtigen Oeles der Nadeln über, nur ein kleiner Theil bleibt bei dem Harze zurück, das seinen Geruch diesem zurückgebliebenen Antheile des ätherischen Oeles verdankt. Ich lasse hier die Resultate folgen, welche sich bei der Untersuchung des Harzes ergeben haben und komme später auf die wässrige Flüssigkeit wieder zurück.

Das in Alkohol und Aether lösliche Harz wurde in 40gradigem Weingeist gelöst, die Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt, der entstandene Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit Weingeist gewaschen. Er wurde hierauf mit

Weingeist zu einem gleichmässigen, dünnen Brei zerrieben und dieser mit einem Strom von Schwefelwasserstoffgas behandelt. Die Flüssigkeit wird mit dem Schwefelblei erhitzt und siedend vom Schwefelblei abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten eine gelblichweisse, flockige Substanz aus. Diese wurde abermals in heissem Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und die beim Erkalten sich abscheidende Masse durch wiederholtes Lösen in heissem Weingeist vollkommen gereinigt. Dieser Körper ist im reinen Zustande weiss, zeigt sich unter dem Mikroskope als ein Aggregat von Krystallen, ist leicht zerreiblich, bei 100° C. vollkommen flüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer Masse, die vom Bienenwachse im Aeussern nicht zu unterscheiden ist.

Die Analyse dieser Substanz, die ich *Ceropinsäure* nennen will, gab folgendes Resultat:

0,2423 bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume getrockneter Substanz gaben 0,660 Kohlensäure und 0,2655 Wasser.

Dies entspricht auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung.

			Berechn.	Gefund.
72 Aeq.	Kohlenstoff	432	74,4	74,24
68 „	Wasserstoff	68	11,7	12,17
10 „	Sauerstoff	80	13,9	13,59
		580	100,0	100,00

Ein Barytsalz der Ceropinsäure wurde in der Weise dargestellt, dass eine weingeistige Lösung derselben heiss mit essigsaurem Baryt versetzt wurde. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit wasserhaltigem, kalten Alkohol gewaschen und im Vacuo getrocknet.

0,2429 Salz gaben 0,5836 Kohlensäure und 0,2260 Wasser.
0,1345 „ „ 0,235 schwefelsauren Baryt.

Dies entspricht folgender procentischen Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefunden.
72 Aeq.	Kohlenstoff	432,000	65,80	65,50
68 „	Wasserstoff	68,000	10,36	10,33
10 „	Sauerstoff	80,000	12,19	12,65
1 „	Baryumoxyd	76,333	11,65	11,52
		657,553	100,00	100,00

Die Zusammensetzung der Ceropinsäure und ihres Barytsalzes wird daher durch die Formeln

$$C_{36}H_{34}O_5 \text{ und } 2(C_{36}H_{34}O_5) + BaO$$

usgedrückt. Diese Säure unterscheidet sich hiermit in ihrer
usammensetzung von der Elaïdinsäure oder Oelsäure durch einen
ehrgehalt von 1 Aeq. Sauerstoff

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_{4}}_{\text{Elaïdinsäure (nach Gottlieb)}} + O = \underbrace{C_{36}H_{34}O_{5}}_{\text{Ceropinsäure.}}$$

Die weingeistige Flüssigkeit, welche von dem unreinen cero-
insauren Bleioxyd abfiltrirt worden war, wurde mit Schwefel-
asserstoff zur Entfernung des Bleies behandelt und vom ge-
llten Schwefelblei abfiltrirt. Dieses nimmt das Chlorophyll in
ch auf, so dass die Lösung jetzt gelb erscheint. Wird der
lkohol durch Destillation entfernt, so scheidet sich ein halb-
issiges Harz aus. Dieses wurde mit Kalilauge und viel Wasser
schüttelt, wobei es sich zu einer klaren, braunen Flüssigkeit
st. Diese wurde mit wässriger Chlorcalciumlösung vermischt,
odurch ein körniger, hellgelber Niederschlag fällt, der auf einem
ilter gesammelt und mit Wasser gewaschen wurde. Die ab-
ufende Flüssigkeit und die Waschwasser wurden zusammenge-
ischt und mit Salzsäure in geringem Ueberschusse vermischt.
s entsteht ein schwachgelb gefärbter Niederschlag in volumi-
ösen Flocken. Durch Abfiltriren, Lösen in verdünnter Kali-
sung, Behandeln dieser Lösung mit Thierkohle und Fällen der
filtrirten Lösung mit Salzsäure erhält man diesen Körper rein,
n weisser Farbe. Er hat in seinem Aeussern viele Aehnlich-
it mit der Chinovasäure oder dem Chinovabitter.

Die Analyse der im Vacuo getrockneten Substanz, die ich
it dem Namen „*chinovige Säure*" bezeichnen will, gab fol-
ndes Resultat:

0,1630 Substanz gaben 0,4220 Kohlensäure und 0,1392
'asser.

Dies entspricht, auf 100 Theile berechnet, der folgenden
isammensetzung.

		Berechn.	Gefunden.
24 Aeq. Kohlenstoff	144	70,93	70,55
19 „ Wasserstoff	19	9,36	9,48
5 „ Sauerstoff	40	19,71	19,97
	203	100,00	100,00

Es wurde durch Lösen der chinovigen Säure in Kalkwasser
d Fällen der Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd ein Silber-
lz der Säure dargestellt und dieses im luftleeren Raume ge-

trocknet, wobei das weisse Salz einen Stich ins Graue bekam. Das Silbersalz verpufft beim Erhitzen, weniger heftig als oxalsaures Silberoxyd. Es enthielt 74,11 p. C. Silberoxyd. Die Formel $C_{24}H_{19}O_5 + 5AgO$ verlangt 74,2 p. C. Silberoxyd. Mangel an Material hinderte mich an einer weiteren Untersuchung. In mehreren grossen Bäumen sind kaum zwei Gramme dieser Säure enthalten. Die Beziehung der Chinovasäure geht aus folgendem Schema hervor:

$$\underbrace{C_{24}H_{19}O_5}_{\text{Chinovige Säure.}} + O - H = C_{24}H_{18}O_6 = \underbrace{2(C_{12}H_9O_3)}_{\text{Chinovasäure.}}$$

Der durch Chlorcalcium aus der alkalischen Harzlösung gefällte Niederschlag, von dem die alkalische Lösung der chinovigen Säure abfiltrirt war, löst sich grossentheils in Aether auf. Von der filtrirten ätherischen Lösung wurde der Aether durch Destillation abgeschieden, der Rückstand mit 40gradigem Weingeiste geschüttelt, wobei viel Kalk, mit wenig Harz verbunden, zurückbleibt. Der Alkohol wurde abdestillirt und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, wobei ein weiches Harz von bräunlichgelber Farbe zurückbleibt, während der Kalk sich als Chlorcalcium löst. Das Harz wurde mit Wasser wohl ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet, bei welcher Temperatur es die Consistenz des Ricinusöles besitzt. Erkaltet, ist es salbenartig, von bräunlicher Farbe.

0,2115 Harz gaben 0,6007 Kohlensäure und 0,2022 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet, geben diese Zahlen folgende Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefunden.
50 Aeq.	Kohlenstoff	300	77,30	77,44
40 „	Wasserstoff	40	10,30	10,63
6 „	Sauerstoff	48	12,38	11,93
		388	100,00	100,00

$$C_{50}H_{40}O_6 = 5(C_{10}H_8) + O_6.$$

Wahrscheinlich ist dieses Harz ein Gemenge von zwei Harzen, wovon das eine nach der Formel $C_{40}H_{32}O_5$, das andere nach der Formel $C_{40}H_{32}O_4$ zusammengesetzt ist.

$$C_{40}H_{32}O_5 + \frac{1}{4}(C_{40}H_{32}O_4) = C_{50}H_{40}O_6.$$

Wird dieses Harz mit soviel Kalkhydrat vermischt, dass die Masse pulverig erscheint und in einer Retorte der Destillation unterworfen, so erhält man ein ätherisches Oel, das in zwei Portionen aufgefangen wurde. Jede wurde für sich mit Wasser

rectificirt, dann über geschmolzenen Stücken von Chlorcalcium getrocknet. Das abgegossene, für sich destillirte Oel der ersten Portion ist mit I., das andere mit II. bezeichnet.

I. 0,1910 Oel gaben 0,5950 Kohlensäure und 0,200 Wasser. Dies entspricht auf 100 Theile berechnet folgenden Zahlen:

			Berechn.	Gefund.
30 Aeq.	Kohlenstoff	180	84,90	84,92
24 „	Wasserstoff	24	11,32	11.62
1 „	Sauerstoff	8	3,78	3,46
		212	100,00	100,00

II. 0,216 Oel gaben 0,6805 Kohlensäure und 0,2224 Wasser. Oder in 100 Theilen:

			Berechn.	Gefund.
50 Aeq.	Kohlenstoff	300	86,20	85,92
40 „	Wasserstoff	40	11,49	11,43
1 „	Sauerstoff	8	2,31	2,65
		348	100,00	100,00

Wir haben hier offenbar Gemenge von einem sauerstofffreien Oele mit einem sauerstoffhaltigen vor uns. Durch Destillation über wasserfreier Phosphorsäure werden die sauerstoffhaltigen Oele zerstört, das sauerstofffreie aber in reinem Zustande erhalten.

0,124 eines zwei Mal über Phosphorsäure destillirten Oeles gaben 0,4010 Kohlensäure und 0,133 Wasser, oder in 100 Th.:

			Berechn.	Gefund.
10 Aeq.	Kohlenstoff	60	88,24	88,14
8 „	Wasserstoff	8	11,76	11,85
		68	100,00	99,99

Dasselbe Harz, statt mit Kalk der trocknen Destillation unterworfen zu werden, wurde im geschmolzenen Zustande auf Natronkalk getropft, der in einer im Oelbade befindlichen Retorte auf 220° C. erhitzt war. Das dickflüssige, fast farblose Destillat, welches bei dieser Operation übergeht, wurde über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert.

0,160 des Oeles gaben 0,480 Kohlensäure und 0,1703 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet, entspricht dies folgender Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
100 Aeq.	Kohlenstoff	600	81,10	81,25
84 „	Wasserstoff	84	11,35	11,75
7 „	Sauerstoff	56	7,55	7,00
		740	100,00	100,00

Offenbar ist dieses Oel im reinen Zustande ebenfalls nach der Formel $C_{10}H_8$ zusammengesetzt. Es lässt sich betrachten als ein Gemenge von $3(C_{10}H_8) + 3(C_{10}H_8O) + 4(C_{10}H_8, HO)$.

Der Rückstand der Destillation wurde in Wasser geworfen und die entstandene Lösung von dem unlöslichen Theile getrennt und mit Salzsäure versetzt. Das hierdurch gefällte Harz wurde in verdünnter Kalilösung aufgelöst, die Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt, davon abfiltrirt und mit Salzsäure gefällt. Es ist in Alkohol eben so leicht löslich wie in verdünnten alkalischen Flüssigkeiten, es erweicht bei 100° C., zerrieben stellt es ein aschgraues Pulver dar. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, gab es bei der Analyse folgende Zahlen;

0,2535 Harz gaben 0,6756 Kohlensäure und 0,2245 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet, entspricht dies folgender Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
50 Aeq.	Kohlenstoff	300	72,82	72,62
40 „	Wasserstoff	40	9,71	9,82
9 „	Sauerstoff	72	17,47	17,56
		412	100,00	100,00

Der im Wasser ungelöst gebliebene Theil des Retorteninhaltes wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch der Kalk und Spuren von Natron entfernt werden und ein Harz ausgeschieden wird, das leicht in Aether, sehr schwer in Alkohol, beinahe gar nicht in alkalischem Wasser löslich ist. Die braune, ätherische Lösung wurde mit Thierkohle behandelt, die Lösung nach 24 Stunden abfiltrirt und der Aether verdampft. Es bleibt ein hellgelbes, sprödes, bei 100° C. erweichendes Harz zurück, das, im Vacuo getrocknet, zur Analyse verwendet wurde.

0,3123 Harz gaben 0,9060 Kohlensäure und 0,3066 Wasser, oder in 100 Theilen:

			Berechn.	Gefund.
10 Aeq.	Kohlenstoff	60	78,95	79,09
8 „	Wasserstoff	8	10,52	10.90
1 „	Sauerstoff	8	10,53	10,01
		76	100,00	100,00

Das ursprüngliche Harz zerfällt also in Harze, die mehr Sauerstoff enthalten und ätherische Oele, die zum Theil sauerstofffrei sind.

Zwei Aequivalente des ursprünglichen Harzes	$= C_{100}H_{80}O_{12}$
könnten zerfallen in 1 Aeq. des Harzes	$= C_{50}\ H_{40}O_{8}$
in 3 Aeq. $= C_{10}H_{8}O_{1}$, theils Oel, theils Harz	$= C_{30}\ H_{24}O_{4}$
in 1 Aeq. eines ätherischen Oeles	$= C_{20}\ H_{16}$
	$C_{100}H_{80}O_{12}$

Die harzige Masse der Nadeln von *Pinus sylvestris* besteht demnach aus einem Gemenge eines Harzes mit wenig Oel und chinoviger Säure und etwas mehr von Ceropinsäure.

Wie Eingangs erwähnt wurde, setzt sich diese klebende Harzmasse aus einer etwas trüben, wässrigen Flüssigkeit ab, auf deren Bestandtheile ich hier zurückkomme. Wird diese Lösung mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung versetzt, so lässt sie sich klar filtriren, was ohne diesen Zusatz nicht ausführbar ist. Die filtrirte Flüssigkeit, mit Bleizuckerlösung vermischt, giebt einen Niederschlag, der abfiltrirt wird. In der abgelaufenen Flüssigkeit giebt dreibasisch-essigsaures Bleioxyd von Neuem eine Fällung, die ebenfalls auf einem Filter gesammelt wird. Die Fällung mit basisch-essigsaurem Bleioxyde wird bei Siedhitze vorgenommen, der Niederschlag erst nach dem Erkalten der Flüssigkeit aufs Filter gebracht. Die abtropfende Flüssigkeit wird durch einen Strom von Schwefelwasserstoff von Blei befreit, vor Zutritt der Luft geschützt, in einem Strom von Kohlensäure eingedampft. Der Rückstand von Extractconsistenz wird mit einem Gemenge von wasserfreiem Alkohol und Aether ausgezogen. Durch etwas basisch-essigsaures Bleioxyd kann man noch eine kleine Menge der Substanzen ausfällen, welche in grösserer Menge in den oben erwähnten Bleisalzen enthalten sind, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandeln, vom Schwefelblei abfiltriren und verdunsten. Das Lösen des Rückstandes, der nach dem Abdestilliren des Aethers und Alkohols bleibt, in neuen Mengen von wasserfreiem Alkohol, der mit Aether vermischt ist, wird so oft wiederholt, bis dabei keine Spur ungelöst zurückbleibt. Nach dem Verdunsten der gereinigten Lösung bleibt ein lichtgelbbraunes, in Alkohol, einem Gemische von Alkohol und Aether und Wasser lösliches, in reinem Aether unlösliches, amorphes, intensiv bitteres, zu einem gelblichen Pulver zerreibbares Produkt zurück.

Die wässrige Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt, giebt augenblicklich denselben Geruch, den unter diesen Umständen das Ericolin entwickelt, es scheidet sich dabei ätheri-

sches Oel aus, das sich äusserst leicht verharzt. Ich will diesen Bitterstoff *Pinipicrin* nennen. Im luftleeren Raume getrocknet gab es bei der Analyse folgende Zahlen.

0,4010 Substanz gaben 0,8158 Kohlensäure und 0,275 Wasser, oder in 100 Theilen:

			Berechn.	Gefund.
44 Aeq.	Kohlenstoff	264	55,46	55,61
36 „	Wasserstoff	36	7,56	7,60
22 „	Sauerstoff	176	36,98	36,79
		476	100,00	100,00

Die mit Alkohol erschöpften Nadeln enthalten noch etwas Pinipicrin, sie wurden mit Wasser ausgekocht, und das Decoct mit neutralem und basischem essigsauren Bleioxyd ausgefällt u. s. w., ganz wie oben angegeben wurde.

0,4306 aus dem wässrigen Decocte erhaltenes Pinipicrin gaben 0,8682 Kohlensäure und 0,287 Wasser.

0,1925 Substanz hinterliess 0,0011 Asche.

Dies giebt auf 100 Theile berechnet folgende Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
44 Aeq.	Kohlenstoff	264	55,46	55,29
36 „	Wasserstoff	36	7,56	7,42
22 „	Sauerstoff	176	36,98	37,29
		476	100,00	100,00

Das im Vacuo getrocknete Pinipicrin wird bei 55° C. weich, bei 80° C. dickflüssig, bei 100° C. vollkommen flüssig und durchsichtig, nach dem Erkalten erstarrt es zu einer bräunlichgelben, spröden, leicht pulverisirbaren Masse. Das Pulver ist lebhaft gelb gefärbt, es zieht sehr schnell Feuchtigkeit aus der Luft an. Auf einem Platinblech erhitzt, bläht sich dieser Körper stark auf, und hinterlässt beim Verbrennen eine voluminöse, schwer verbrennliche Kohle.

Eine hinreichende Menge von Pinipicrin wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und auf dem Sandbade erwärmt. Es destillirt mit dem Wasser ein flüchtiges Oel über. Dieses absorbirt sehr rasch Sauerstoff aus der Luft. Es wurde dadurch beim Stehen über geschmolzenen Chlorcalciumstücken in einer halbgefüllten Glasröhre dunkelbraun gefärbt, obwohl es frisch dargestellt kaum gelblich gefärbt ist.

0,090 Oel gaben 0,2432 Kohlensäure und 0,0784 Wasser, oder in 100 Theilen:

			Berechn.	Gefund.
60 Aeq.	Kohlenstoff	360	73,77	73,66
48 „	Wasserstoff	48	9,84	9,66
10 „	Sauerstoff	80	16,39	16,68
		488	100,00	100,00

Das ursprüngliche Oel $C_{20}H_{16}O_2$ hat daher Sauerstoff in grösser Menge aufgenommen

$$3(C_{20}H_{16}O_2) + 4O = C_{60}H_{48}O_{10}.$$

Die in dem Destillirgefäss zurückbleibende, schwefelsaure Flüssigkeit wurde abfiltrirt, um das Harz abzuscheiden, welches sich bei dieser Operation gebildet hatte. Das Harz wurde in Weingeist gelöst, der Weingeist durch Verdunsten grösstentheils entfernt, Wasser zugesetzt und die beim weiteren Abdampfen gebildete Harzhaut abgenommen. Das so gewonnene Harz ist dunkelschwarzbraun, spröde, giebt ein rothbraunes Pulver, das bei 100° C. klebend wird.

0,2214 bei 100° C. getrocknetes Harz gaben 0,573 Kohlensäure und 0,143 Wasser, auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung entsprechend:

			Berechn.	Gefund.
30 Aeq.	Kohlenstoff	180	70,86	70,45
18 „	Wasserstoff	18	7,09	7,11
7 „	Sauerstoff	56	22,05	22,44
		254	100,00	100,00

Es ist durch Oxydation aus dem Oele $C_{20}H_{16}O_2$ entstanden.

$$3(C_{20}H_{16}O_2) - 12H + O_8 = 2(C_{30}H_{18}O_7).$$

Die Formel lässt sich demgemäss schreiben $3(C_{10}\left\{\begin{matrix}H_6\\O_2\end{matrix}\right\}) + O$.

Die vom Harze befreite, schwefelsäurehaltige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt, die Flüssigkeit vom entstandenen schwefelsauren und überschüssigen kohlensauren Bleioxyd abfiltrirt und Spuren von Blei durch Schwefelwasserstoff hinweggeschafft. Der Rückstand, welcher nach dem Verdunsten im Wasserbade zurückbleibt, schmeckt süss und giebt alle Reactionen des Zuckers. Er wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und eingedampft. Der Zucker krystallisirte nicht, wahrscheinlich in Folge einer Verunreinigung, die auf die angegebene Art nicht zu entfernen war. Bei 100° C. ist er weich und wird beim Erkalten wieder fest und spröde und lässt sich leicht zu einem gelblichen Pulver zerreiben.

0,2920 Zucker gaben 0,4[illegible] Kohlensäure und 0,1710 Wa[sser]. 0,1925 liessen 0,00[illegible] unverbrennlichen Rückstand.

Dies giebt auf 100 Theile berechnet, folgende Zusam[men]setzung:

				Berechn.	Gefund.
12	Aeq.	Kohlenstoff	72	40,00	39,06
12	„	Wasserstoff	12	6,67	6,62
12	„	Sauerstoff	96	53,33	54,32
			180	100,00	100,00

Diese Analyse stimmt im Kohlenstoffe nicht gut mit berechneten Kohlenstoff, sie ist jedoch hinreichend zu bewe[isen,] dass dieser Körper der alle Reactionen des Zuckers gab, w[irk]lich Zucker sei.

$$C_{44}H_{36}O_{22} = 2(C_{12}H_{10}O_{10}) + C_{20}H_{16}O_2$$

$$C_{44}H_{36}O_{22} + 4HO = 2(C_{12}H_{12}O_{12}) + C_{20}H_{16}O_2$$

Zucker. Ericinol.

Ich habe eben erwähnt, dass bei der Darstellung des [Pini]picrin bei seiner Lösung in Alkohol und Aether ein Rücks[tand] bleibt, der sich in dieser Flüssigkeit nicht löst. Dieser R[ück]stand wurde mit Alkohol, der wenig Wasser enthielt, behan[delt] und die gelbe Lösung von dem unlöslichen Theile durch Filtrum getrennt. Der Alkohol wurde verdunstet, aus dem R[ück]stande schieden sich Krystalle von süssem Geschmacke in M[enge] ab, die mit einem Gemische von Alkohol und Aether gewas[chen] wurden. Bei 100° C. getrocknet, gaben sie bei der An[alyse] folgendes Resultat.

0,4080 Substanz gaben 0,6215 Kohlensäure und 0[...] Wasser.

0,1565 Zucker liessen 0,003 Asche.

Dies entspricht auf 100 Theile berechnet, folgender Zu[sam]mensetzung:

				Berechn.	Gefund.
12	Aeq.	Kohlenstoff	72	42,10	42,30
11	„	Wasserstoff	11	6,43	6,73
11	„	Sauerstoff	88	51,47	50,97
			171	100,00	100,00

Von dieser Zuckerart enthalten die Nadeln eine grosse Me[nge].

Die kleine Menge von Substanz, welche bei dem Aufl[ösen] des Zuckers in starkem Alkohol ungelöst blieb, scheint un[reine] Citronsäure zu sein, gebunden an verschiedene Erden. [Die] Menge ist so gering, dass bei der Bearbeitung grosser Ma[ssen]

n Nadeln nur einige Gramme erhalten wurden, was natürlich de genauere Untersuchung unmöglich machte. Die Substanz, Wasser gelöst, giebt mit Bleizuckerlösung einen weissen Nieerschlag, der mit Wasser übergossen und durch Schwefelwasrstoffgas zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung t sauer und lässt, im Vacuo verdunstet, einen amorphen, in 'asser und Weingeist löslichen Rückstand, ohne Reaction auf isenoxydsalze. Zwei solche zu verschiedenen Malen dargestellte eisalze gaben bei der Analyse folgendes Resultat:

I. 0,5430 Salz gaben im Vacuo getrocknet 0,2340 Kohlenure und 0,0690 Wasser.

0,1820 Salz gaben 0,1275 Bleioxyd.

II. 0,4765 Salz gaben 0,1925 Kohlensäure und 0,0495 'asser, bei 100° C. getrocknet.

0,1410 Salz gaben 0,1030 Bleioxyd.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung ich Abzug des Bleioxydes:

			Berechn.	Gefund. I.	Gefund. II.
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	39,34	39,19	40,83
7 „	Wasserstoff	7	3,82	4,64	4,26
13 „	Sauerstoff	104	56,84	56,17	54,91
		183	100,00		

$$C_{12}H_7O_{13} = C_{12}H_5O_{11} + 2HO.$$

Das Vorkommen einer Spur Citronsäure oder einer gleich isammengesetzten Säure wird dadurch wahrscheinlich.

Es ist zu Anfang dieser Abhandlung erwähnt worden, dass is weingeistige Decoct der Nadeln nach Abdestilliren des Al)hols und Zusatz von Wasser ein klebriges Harz absetzt und ne wässrige Flüssigkeit giebt, welche mit Bleizuckerlösung einen iederschlag giebt, worauf in der ablaufenden Flüssigkeit durch isisch-essigsaures Bleioxyd von Neuem ein Niederschlag hervorbracht wird. Der Niederschlag, den die Bleizuckerlösung herrbringt, wurde mit Essigsäure, die mit dem 8fachen Volum 'asser verdünnt war, übergossen, nachdem er mit Wasser ausgewaschen war. In der verdünnten Essigsäure löst sich der össte Theil des Niederschlages auf, die gelbe Lösung wird von m Ungelösten abfiltrirt, das Destillat mit dreibasisch-essigurem Bleioxyde gefällt. Der hierbei gebildete gelbe Nieder-

schlag wurde mit Wasser gewaschen, bei 100° C. getrocknet und zur Analyse verwendet.

0,7620 Salz gaben 0,7330 Kohlensäure und 0,1585 Wasser.

0,2250 Salz gaben 0,120 Bleioxyd.

Dies giebt auf 100 Theile berechnet folgende Zusammensetzung:

				Berechn.	Gefund.
28	Aeq.	Kohlenstoff	168,0	26,43	26,11
13	„	Wasserstoff	13,0	2,05	2,06
15	„	Sauerstoff	120,0	18,86	18,48
3	„	Bleioxyd	335,214	52,66	53,33
			636,214	100,00	100,00

Nach Abzug des Bleioxyds berechnet sich die Zusammensetzung der organischen Substanz wie folgt:

				Berechn.	Gefund.
28	Aeq.	Kohlenstoff	168	55,81	55,94
13	„	Wasserstoff	13	4,32	4,45
15	„	Sauerstoff	120	39,87	39,61
			301	100,00	100,00

$$C_{28}H_{13}O_{15} = 2(C_{14}H_6O_7) + HO$$

$$C_{28}H_{13}O_{15} + 3PbO = (C_{14}H_6O_7, 2PbO) + (C_{14}H_6O_7PbO, HO).$$

Aus einer Portion Nadeln wurde auf die eben beschriebene Weise ein Bleisalz dargestellt, dieses in Wasser vertheilt und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der Rückstand stellt zerrieben ein graues, ins Bräunliche ziehendes Pulver dar, welches bei 100° C. getrocknet folgende Zahlen bei der Analyse gab:

0,4850 Säure gaben 0,8965 Kohlensäure und 0,2140 Wasser. Die Säure liess 1,620 p. C. Asche.

Dies giebt auf 100 Theile berechnet:

				Berechn.	Gefund.
14	Aeq.	Kohlenstoff	84	51,22	51,24
8	„	Wasserstoff	8	4,87	4,98
9	„	Sauerstoff	72	43,91	43,78
			164	100,00	100,00

$$C_{14}H_8O_9 = C_{14}H_6O_7 + HO.$$

Diese Säure bezeichne ich mit dem Namen *Oxypinotannsäure.* Sie ist geruchlos, schmeckt stark zusammenziehend, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Beim Erhitzen auf Platinblech brennt sie unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensivgrün ge-

färbt; Bleizuckerlösung bringt in der wässrigen Lösung einen citrongelben, ins Grüne spielenden Niederschlag hervor; dreibasisch-essigsaures Bleioxyd giebt eine isabellfarbige Fällung. Schwefelsaures Kupferoxyd giebt auf Zusatz von etwas Ammoniak einen dunkel-grünbraunen Niederschlag, der in überschüssigem Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe löslich ist, salpetersaures Silberoxyd giebt keinen Niederschlag, wird etwas Ammoniak zugesetzt, so entsteht eine braunrothe Färbung und beim Erwärmen scheidet sich metallisches Silber aus. Barytwasser bringt eine gelbe Färbung hervor, durch Erhitzen der Flüssigkeit entsteht ein flockiger, rothbrauner Niederschlag. Brechweinsteinlösung giebt keinen Niederschlag. Mit Ammoniak versetzt, wird die wässrige Lösung der Säure intensivgelb, an der Luft nimmt die Flüssigkeit rasch Sauerstoff auf und färbt sich dunkelbraun. Die Säure fällt nicht den Leim. Mit Salzsäure gekocht, erhält die Flüssigkeit einen Stich ins Carminrothe und wird trübe. Mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, wird die Säurelösung ebenfalls roth, auf Zusatz von Wasser scheiden sich Flocken aus.

In der Flüssigkeit, welche von dem oxypinotannsauren Bleioxyd abfiltrirt wurde, entsteht durch basisch-essigsaures Bleioxyd, wie oben erwähnt wurde, von Neuem ein Niederschlag. Die darin enthaltene Säure enthält weniger Sauerstoff als die Oxypinotannsäure; um dieses Verhältniss anzudeuten, nenne ich sie *Pinitannsäure.* Um dieselbe in reinem Zustande darzustellen, erhitzt man die Flüssigkeit, aus welcher durch Bleizuckerlösung die Oxypinotannsäure ausgefällt wurde, zum Sieden, setzt tropfenweise Bleiessig hinzu und lässt die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage in einem bedeckten Gefässe erkalten. Der Niederschlag, welcher eine, dem chromsauren Bleioxyde gleichende, gelbe Farbe besitzt, wird auf einem Filter mit Wasser gewaschen und, in Wasser vertheilt, durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei erwärmt, filtrirt und in einem Strom von Kohlensäuregas zur Trockne gebracht.

0,5055 Säure gaben 0,9850 Kohlensäure und 0,2455 Wasser.

0,463 Säure hinterliessen 0,0033 Asche.

Dies entspricht folgender procentischen Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
14 Aeq.	Kohlenstoff	84	53,84	53,51
8 „	Wasserstoff	8	5,12	5,42
8 „	Sauerstoff	64	41,04	41,07
		156	100,00	100,00

$$C_{14}H_8O_8 = C_{14}H_6O_6 + 2HO$$

$$\underbrace{C_{14}H_8O_8}_{\text{Pinitannsäure.}} + O = \underbrace{C_{14}H_8O_9}_{\text{Oxypinotannsäure.}}$$

Es gelang nicht, ein Salz von rationeller Zusammensetzung darzustellen. Ich führe als Beispiel die Analyse eines Salzes an, das auf die oben beschriebene Weise gewonnen war, und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0,6280 Salz gaben 0,5597 Kohlensäure und 0,1410 Wasser.

0,1990 Salz gaben 0,1080 Bleioxyd.

0,1730 Salz gaben 0,0935 Bleioxyd.

Dies giebt nach Abzug des Bleioxyds für die Säure folgende procentische Zusammensetzung:

		Berechn.	Gefund.
56 Aeq.	Kohlenstoff	53,08	53,11
33 „	Wasserstoff	5,21	5,42
33 „	Sauerstoff	41,71	41,47
		100,00	100,00

$$C_{56}H_{33}O_{33} = 4(C_{14}H_8O_8) + HO.$$

Die Pinitannsäure stellt getrocknet und zerrieben ein schwach-röthliches, gelbes Pulver dar, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Die gelbe wässrige Lösung schmeckt schwach bitterlich, zusammenziehend. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt die Säure und lässt eine voluminöse Kohle zurück. Bei 100° C. wird die Säure weich und klebrig, bei 130° C. bläht sie sich auf, zwischen 160° C. und 200° geht eine schwach saure, wässrige Flüssigkeit über, bei 240° C. hört das Aufblähen wieder auf und die Säure ist dann fest. Weiter erhitzt geht ein dickes, braunes, theerartig riechendes Liquidum über, das, mit Wasser destillirt, ein brenzlich riechendes, ätherisches Oel giebt, unter Zurücklassung einer pechähnlichen Masse. Die wässrige Lösung der Säure, mit etwas Zinnchlorid versetzt und zum Sieden erhitzt, färbt mit Alaun oder Zinnsalz gebeizte Schafwollenzeuge dauerhaft und schön chromgelb bis citronengelb. Die wässrige Lösung der Pinitannsäure fällt weder Leim noch Brechweinstein, Barytwasser bringt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei

der Kochhitze einen Niederschlag hervor, Ammoniak bringt keine Veränderung hervor; beim Stehen an der Luft wird die ammoniakhaltige Lösung unter Sauerstoffabsorption rothbraun; Eisenchlorid färbt die Flüssigkeit dunkel-rothbraun; Bleizucker giebt einen gelben Niederschlag; die kleinste Menge freier Essigsäure hindert die Entstehung dieses Niederschlags oder löst den gebildeten Niederschlag wieder auf. Basisch-essigsaures Bleioxyd giebt bei gewöhnlicher Temperatur einen citrongelben Niederschlag, im Ueberschuss einer siedenden Lösung zugesetzt, einen feurig-chromgelben, ins Orangenrothe ziehenden Niederschlag. Schwefelsaures Kupferoxyd giebt nach Zusatz von etwas Ammoniak einen graugrünen, in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe löslichen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd bewirkt nach Zusatz von wenig Ammoniak eine graue Fällung, die sehr leicht unter Ausscheidung von Silber zersetzt wird. Zinnchlorid bringt in concentrirten Lösungen der Säure keinen, in sehr verdünnten einen blassgelben, Chlor enthaltenden Niederschlag hervor. Mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und erhitzt, trübt sich die wässrige Lösung der Säure sogleich. Concentrirte Schwefelsäure der Lösung der Säure in wenig Wasser zugesetzt, färbt sie rothbraun. Wasser fällt dann Flocken von ziegelrother oder braunrother Farbe, je nachdem die Wärme-Entwicklung geringer oder stärker war. Wird die Säurelösung mit Schwefelsäure versetzt und dafür gesorgt, dass keine Temperaturerhöhung stattfinden kann, so fällt auf Wasserzusatz die Säure unverändert in gelben Flocken nieder.

Ein durch Behandeln der Säure mit Schwefelsäure gewonnenes, dunkel-rothbraunes Produkt gab nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 100° C. bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3435 Substanz gaben 0,7340 Kohlensäure und 0,1480 Wasser oder in 100 Theilen:

			Berechn.	Gefund.
42 Aeq.	Kohlenstoff	252	58,33	58,22
20 „	Wasserstoff	20	4,63	4,65
20 „	Sauerstoff	160	37,04	37,13
		432	100,00	100,00

$$C_{42}H_{20}O_{20} = C_{14}H_8O_8 + 2(C_{14}H_6O_6).$$

Es treten bei der Einwirkung der Schwefelsäure, Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser aus.

Werden die Nadeln von *Pinus sylvestris*, nachdem sie mit Weingeist erschöpft sind, mit Wasser ausgekocht, dem eine kleine Menge Aetzkali zugesetzt ist, so erhält man nach dem Durchseihen durch feine Leinwand ein schmutzig grünlich-braunes, ins Rothe ziehendes Decoct. Salzsäure fällt daraus einen rothbraunen, gallertartigen Körper in voluminösen Flocken. Durch Auswaschen derselben mit Alkohol kann ihnen etwas Harz entzogen werden. Man löst sie in Wasser, das kleine Mengen von ätzendem Kali enthält, auf, mischt Alkohol hinzu und fällt abermals durch Salzsäure. Die abgeschiedenen gallertartigen Flocken werden auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und bei 100° C. getrocknet. Zerrieben stellen sie ein röthlich bräunliches Pulver dar, das in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist, mit Ausnahme alkalischer Flüssigkeiten. Bei der Analyse gab die bei 100° C. getrocknete Gallerte folgende Zahlen:

0,5009 Substanz gaben 0,8645 Kohlensäure und 0,2297 Wasser.

0,3340 Substanz liessen 0,025 unverbrennlichen Rückstand.

Auf 100 Theile berechnet, entspricht dies folgender Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
8 Aeq.	Kohlenstoff	48	51,05	51,00
5 „	Wasserstoff	5	5,37	5,46
5 „	Sauerstoff	40	43,58	43,54
		93	100,00	100,00

Von der Metapektinsäure Frémy's, wasserfrei gedacht, unterscheidet sich diese Gallerte durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Sauerstoff.

$$\underbrace{C_8H_5O_7}_{\text{wasserfreie Metapektinsäure.}} - 2O = \underbrace{C_8H_5O_5}_{\text{Gallerte der Nadeln.}}$$

B. Die Rinde des Stammes.

Die Rinde des oberen Theiles der Stämme, von Borke gereinigt, wurde zerschnitten und in einem Verdrängungsapparat mit warmem Aether ausgezogen. Der grüngefärbte Auszug erstarrt, nachdem der grösste Theil des Aethers abdestillirt ist, zu einer salbenartigen Masse. Wird die Masse auf ein Filter gebracht, und der auf dem Filter bleibende Körper in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und siedend

von der Kohle abfiltrirt, so scheiden sich beim Erkalten weisse Flocken aus, die, zerrieben, ein schwachgelbliches Pulver geben, und nach dem Schmelzen zu einer dem Bienenwachs ähnlichen Masse erstarren. Denselben Körper erhält man durch Auskochen der Rinde mit 40gradigem Weingeist, aus dem er sich beim Erkalten in gelblichen, durch Thierkohle zu entfärbenden Flocken abscheidet.

0,2205 des im Vacuo getrockneten Wachses gaben 0,6107 Kohlensäure und 0,3210 Wasser, oder in 100 Theilen:

		Berechn.	Gefunden.
36 Aeq. Kohlenstoff	216	75,00	75,55
32 „ Wasserstoff	32	11,11	11,32
5 „ Sauerstoff	40	13,89	13,13
	388	100,00	100,00

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieser Körper, der nach dieser Formel um 2 Aeq. Wasserstoff weniger als die Ceropinsäure, enthält, nichts anderes als Ceropinsäure, verunreinigt mit einer kleinen Menge einer an Kohlenstoff reicheren, an Wasserstoff ärmeren Substanz.

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_5}_{\text{Ceropinsäure.}} - H_2 = C_{36}H_{32}O_5.$$

Wird die Rinde mit 40gradigem Weingeist ausgekocht, die Lösung eingedampft, nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen, wachsartigen Körper abfiltrirt, der Weingeist grösstentheils verdunstet und der Rückstand mit Wasser vermischt, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, die mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag giebt. Dieser wurde durch Decantiren gewaschen, mit sehr verdünnter Essigsäure behandelt, worin sich der grösste Theil des Niederschlages auflöst und die saure Lösung filtrirt. Es bleibt ein dunkelgefärbter, klebriger Rückstand auf dem Filter. Die filtrirte Lösung wurde mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die warm vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde in einer Retorte, die in ein Salzbad gesetzt wurde, in einem Strome von Kohlensäuregas zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde zerrieben und einige Zeit im Vacuo über Schwefelsäure gestellt.

0,2925 Säure gaben 0,515 Kohlensäure und 0,1288 Wasser.

0,1335 Säure enthielten 0,0016 unverbrennlichen Rückstand.

Dies giebt auf 100 Theile berechnet:

		Berechn.	Gefunden.
32 Aeq. Kohlenstoff	192	48,60	48,57
19 „ Wasserstoff	19	4,81	4,93
23 „ Sauerstoff	184	46,59	46,50
	395	100,00	100,00

$$C_{32}H_{19}O_{23} = 2(C_{16}H_9O_{11}) + HO.$$

Die Säure, die ich mit dem Namen Pinicortannsäure (*Acidum tannicum corticis pini*) bezeichne, ist im trockenen Zustande rothbraun gefärbt, sie löst sich, einmal getrocknet, sehr schwer im Wasser auf. Die wässrige Lösung färbt Eisenchlorid dunkelgrün. Fein zerrieben und mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht, geht sie in ein lebhaft rothes Pulver über, das, im Vacuo getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigte.

0,3665 Substanz gaben, 0,6940 Kohlensäure und 0,1475 Wasser oder in 100 Theilen:

		Berechn.	Gefunden.
48 Aeq. Kohlenstoff	288	51,34	51,56
25 „ Wasserstoff	25	4,45	4,47
31 „ Sauerstoff	248	44,21	43,97
	561	100,00	100,00

$$C_{48}H_{25}O_{31} = 3(C_{16}H_8O_{10}) + HO = C_{16}H_9O_{11} + 2(C_{16}H_8O_{10}).$$

Wasserstoff und Sauerstoff sind als Wasser ausgetreten.

Diese Säure unterscheidet sich von der Pinitannsäure durch die Elemente der Ameisensäure, die sie mehr enthält als diese.

$$\underbrace{C_{14}H_8O_8}_{\text{Pinitannsäure.}} + \underbrace{C_2H_1O_3}_{\text{Ameisensäure, wasserfreie.}} = \underbrace{C_{16}H_9O_{11}}_{\text{Pinicortannsäure.}}$$

Der Niederschlag den Bleizuckerlösung in dem vom ausgeschiedenen Wachse abfiltrirten Auszuge der Rinde hervorbringt, ist, wie oben erwähnt wurde, zum Theil in verdünnter Essigsäure löslich, zum Theil darin unlöslich. Der unlösliche Theil, der nach Ausziehen des pinicortannsauren Bleioxydes mit Essigsäure bleibt, ist rothbraun und klebrig. Er wurde mit starkem Weingeist erhitzt, die filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und vom Schwefelblei abfiltrirt. Diese Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand noch einmal in Alkohol gelöst, von einigen ungelösten Flocken abfiltrirt und die Lösung abermals verdunstet. Es bleibt eine schwarzbraune, klebrige Masse zurück, die sich in Ammoniak enthaltendem Wasser bis auf geringe Mengen löst. Die filtrirte Lösung wurde mit Chlorbaryum versetzt, der entstandene Niederschlag von rothbraunen

locken auf einem Filter gesammelt und im Vacuo über Schwe-
elsäure getrocknet.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

0,3565 Substanz gaben 0,6205 Kohlensäure und 0,2070
Vasser.

0,3301 Salz gaben 0,1656 schwefelsauren Baryt oder
1087 Baryt.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung auf 100 Theile
rechnet.

			Berechn.	Gefunden.
72 Aeq.	Kohlenstoff	432,000	47,20	47,45
57 „	Wasserstoff	57,000	6,23	6,45
15 „	Sauerstoff	120,000	13,12	13,18
4 „	Baryumoxyd	306,132	33,45	32,92
		915,132	100,00	100,00

Nach Abzug des Barytes ergiebt sich folgende Zusammen-
tzung:

			Berechn.	Gefunden.
24 Aeq.	Kohlenstoff	144	70,93	70,73
19 „	Wasserstoff	19	9,36	9,61
5 „	Sauerstoff	40	19,71	19,66
		203	100,00	100,00

$$3(C_{24}H_{19}O_5) = C_{72}H_{57}O_{15}.$$

Dieses Harz besitzt folglich die Zusammensetzung der chi-
ıvigen Säure, ich nenne es *Pinicorretin.*

Nachdem durch Bleizuckerlösung aus dem von Wachs be-
iten Auszuge der Rinde das Pinicorretin und die Oxypinicor-
onsäure ausgefällt sind, erzeugt in der davon abfiltrirten Flüssig-
it basisch-essigsaures Bleioxyd einen schmutzig-gelben Nieder-
hlag, der durch Decantiren mit Wasser gewaschen wurde.

Dieses Bleisalz im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, gab
gende Zahlen bei der Analyse:

0,5765 Salz gaben 0,7225 Kohlensäure und 0,1488 Wasser.

0,2496 Salz gaben 0,1028 Bleioxyd,

er auf 100 Theile berechnet:

			Berechn.	Gefunden.
48 Aeq.	Kohlenstoff	288,000	34,69	34,17
23 „	Wasserstoff	23,000	2,77	2,86
23 „	Sauerstoff	184,000	22,17	21,99
3 „	Bleioxyd	335,214	40,37	40,98
		830,214	100,00	100,00

Es ist offenbar eine sehr kleine Menge eines basischeren
lzes beigemengt.

Nach Abzug des Bleioxydes berechnet sich die Zusammensetzung der Säure wie folgt:

			Berechn.	Gefunden.
48 Aeq.	Kohlenstoff	288	58,18	57,89
23 „	Wasserstoff	23	4,64	4,84
23 „	Sauerstoff	184	37,18	37,27
		495	100,00	100,00

$$C_{48}H_{23}O_{23} = 3(C_{16}H_7O_7) + 2HO.$$

Ein Theil dieses Salzes wurde, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei erwärmt und heiss abfiltrirt, die Lösung der Säure in einem Strom von Kohlensäuregas im Salzbade zur Trockne gebracht. Die trockene Säure ist ein lebhaft rothes Pulver, ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensivgrün. Sie wurde gepulvert im luftleeren Raum getrocknet.

0,4160 Säure gaben 0,846 Kohlensäure und 0,1985 Wasser, d. i. auf 100 Theile berechnet:

			Berechn.	Gefunden.
32 Aeq.	Kohlenstoff	192	55,65	55,45
17 „	Wasserstoff	17	4,92	5,30
17 „	Sauerstoff	136	39,43	39,25
		345	100,00	100,00

$$C_{32}H_{17}O_{17} = 2(C_{16}H_7O_7) + 3HO.$$

Ich will diese Säure *Cortepinitannsäure* nennen. Sie steht zu der Pinicortannsäure in einem ähnlichen Verhältnisse wie die Pinitannsäure zur Oxypinitannsäure, wie folgendes Schema zeigt:

$$\underbrace{H_{14}H_8O_8}_{\text{Pinitannsäure.}} + O = \underbrace{C_{14}H_8O_9}_{\text{Oxypinitannsäure.}}$$

$$\underbrace{C_{14}H_8O_8}_{\text{Pinitannsäure.}} + \underbrace{C_2H_1O_3}_{\text{Ameisensäure.}} = \underbrace{C_{16}H_9O_{11}}_{\text{Pinicortannsäure.}}$$

$$\underbrace{C_{16}H_7O_7}_{\text{Cortepinitannsäure.}} + 2HO + O_2 = \underbrace{C_{16}H_9O_{11}}_{\text{Pinicortannsäure.}}$$

Die Flüssigkeit, welche von dem Bleisalze der Cortepinitannsäure abfiltrirt wurde, ist beinahe farblos. Sie wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und im Wasserbade verdunstet. Der honigdicke Rückstand wurde mit einem Gemenge von wasserfreiem Alkohol und Aether behandelt, in dem sich etwas Pinipicrin auflöst. Der ungelöste Theil, der in Folge einer kleinen Menge einer nicht zu entfernenden Verunreinigung, sehr schwierig krystallisirt, ist Zucker. Bei 100° C. getrocknet, gab er bei der Analyse folgendes Resultat.

0,4353 Zucker gaben 0,6255 Kohlensäure und 0,2688 Vasser.

0,5096 Zucker enthielten 0,0065 unverbrennlichen Rückand.

In 100 Theilen entspricht dies folgender Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	40,00	39,68
12 „	Wasserstoff	12	6,67	6,92
12 „	Sauerstoff	96	53,33	53,40
		180	100,00	100,00

Wird die Rinde, nachdem sie mit Weingeist erschöpft ist, it Wasser ausgekocht, dem etwas Aetzkali zugesetzt ist, so erilt man eine rothbraune Flüssigkeit, die, filtrirt und mit Salzure versetzt, einen rothgefärbten, voluminösen, grossflockigen, latinösen Niederschlag giebt. Dieser Körper wurde wiederholt it Weingeist von 84 Graden ausgekocht und dann getrocknet. r enthält so keine Gerbsäure; Eisenoxydsalze färben ihn nicht n Mindesten grün.

0,4305 Gallerte, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,7145 Kohensäure und 0,1900 Wasser.

0,2756 Gallerte hinterliessen 0,013 Aschentheile.

Auf 100 Theile berechnet ergiebt sich daraus folgende Zuammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	47,52	47,39
10 „	Wasserstoff	10	4,95	5,09
12 „	Sauerstoff	96	47,53	47,52
		202	100,00	100,00

Eine Lösung dieser Gallerte in ammoniakalischem Wasser urde durch Chlorbaryum gefällt. Der flockige Niederschlag, mit Vasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet, zeigte folgende usammensetzung:

0,3608 Salz gaben 0,4225 Kohlensäure und 0,1292 Wasser.

0,2340 Salz gaben 0,0945 schwefelsauren Baryt oder 0,062 aryt.

Dies giebt folgende Zahlen auf 100 Theile berechnet:

			Berechn.	Gefund.
16 Aeq.	Kohlenstoff	96,000	32,37	31,93
12 „	Wasserstoff	12,000	4,04	3,97
14 „	Sauerstoff	112,000	37,78	37,61
1 „	Barymoxyd	76,533	25,81	26,49
		296,533	100,00	100,00

Nach Abzug des Baryts berechnet sich folgende Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	43,64	43,43
12 „	Wasserstoff	12	5,45	5,40
14 „	Sauerstoff	112	50,91	51,17
		220	100,00	100,00

Die Gallerte der Nadeln wurde der Formel $C_8H_5O_5$ oder $C_{16}H_{10}O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt gefunden, die Gallerte der Rinde enthält um 1 Aeq. Sauerstoff mehr auf 8 Aeq. Kohle.

$$\underbrace{C_{16}H_{10}O_{10}}_{\text{Nadelgallerte.}} + 2O = \underbrace{C_{16}H_{10}O_{12}}_{\text{Rindengallerte.}}$$

Diese beiden Körper geben mit der Metapektinsäure von Frémy (in wasserfreiem Zustande) eine fortlaufende Reihe.

$C_8H_5O_7$ = wasserfreie Metapektinsäure,
$C_8H_5O_6$ = Gallerte der Rinde,
$C_8H_5O_5$ = „ „ Nadeln.

C. *Die Borke des Stammes.*

Die Borke des Stammes von *Pinus sylvestris* wurde schon früher von Hofstetter und Staehelin untersucht. Da ich zu einigen abweichenden Resultaten gelangt bin, halte ich es nicht für überflüssig, die Versuche, die ich damit anstellte, hier anzuführen.

Die Borke wurde mechanisch, so viel als möglich gereinigt und zu grobem Pulver zerstossen. Dieses Pulver wurde mit 40gradigem Weingeist ausgekocht, der Alkohol siedend abfiltrirt. Beim Erkalten dieses Decoctes schieden sich voluminöse Flocken aus, die auf einem Filter gesammelt wurden. Das Filtrat erstarrt, wenn der Alkohol davon grösstentheils abdestillirt wird, nach dem Erkalten zu einer salbenartigen Masse von einer neuen Menge dieses Körpers, den man abfiltrirt, etwas presst und mit der ersten Menge vereinigt. Es gelingt nicht, ihn vollständig durch öfteres Lösen in siedendem Alkohol zu reinigen, was auf folgende Weise sehr gut gelingt. Man vermischt die siedende Lösung dieser Substanz in Weingeist mit siedender, alkoholischer Bleizuckerlösung, und filtrirt die Flüssigkeit heiss auf einem Trichter, der mit siedendem Wasser umgeben ist. Es bleiben graue Flocken auf dem Filter zurück. Aus der Flüssigkeit setzen

ich beim Erkalten Flocken von weisser Farbe ab. Man leitet chwefelwasserstoffgas durch dieselbe, ohne die Flocken abzultriren, erhitzt sie mit dem Schwefelblei zum Sieden und filtrirt iiss. Aus dem Filtrate fallen weisse Flocken des Wachses eder, eine weitere Menge erhält man durch Verdunsten eines ıeiles der Flüssigkeit. Dieser Körper ist rein weiss, er schmilzt ıd erstarrt zu einer Masse, die vom Bienenwachse nicht zu ıterscheiden ist.

0,1412 Wachs im Vacuo getrocknet gaben 0,3890 Kohlenure und 0,1602 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung entırechend:

			Berechn.	Gefund.
32 Aeq.	Kohlenstoff	192	75,00	75,07
32 „	Wasserstoff	32	12,50	12,60
4 „	Sauerstoff	32	12,50	12,33
		256	100,00	100,00

Dieses Wachs besitzt folglich die Zusammensetzung der Palitinsäure oder Aethalsäure, von denen es übrigens in allen genschaften wesentlich verschieden ist.

Das Bleisalz des Wachses, welches aus der siedenden alkoılischen, mit Bleizuckerlösung vermischten Lösung desselben ederfällt, wenn die Flüssigkeit erkaltet, enthält 6 Aeq. Wachs ıf 1 Aeq. Bleioxyd.

Wird die Flüssigkeit, welche von dem ausgeschiedenen achse abfiltrirt und abgepresst wurde, mit Wasser vermischt ıd mit Bleizuckerlösung versetzt, so entsteht ein röthlichbrauner ederschlag, der, mit verdünnter Essigsäure behandelt, sich össtentheils darin löst. Die filtrirte, rothe Lösung wurde mit sisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der entstandene braunrothe ederschlag mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und rch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die warm vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit wurde in einem Strom von Kohlensäuregas ıgedampft, zur Trockne gebracht, zerrieben und im Vacuo von r Feuchtigkeit befreit, die beim Zerreiben aus der Luft angegen wurde. Ein Theil der Flüssigkeit wurde nach Vertreiben s Schwefelwasserstoffs mit Bleizuckerlösung gefällt, das Bleilz mit Wasser gewaschen und im Vacuo über Schwefelsäure trocknet.

0,4916 Substanz gaben 0,9688 Kohlens. und 0,2090 Wasser.

0,3320 Substanz gaben 0,6550 Kohlensäure und 0,1421 Wasser.

0,2322 Substanz enthielten 0,0027 unverbrennliche Theile.

Auf 100 Theile berechnet, giebt dies folgende Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund. I.	Gefund. II.
64 Aeq.	Kohlenstoff	384	56,38	56,23	56,01
33 „	Wasserstoff	33	4,85	4,72	4,80
33 „	Sauerstoff	264	38,77	39,05	39,19
		681	100,00	100,00	100,00

$C_{64}H_{33}O_{33} = 4(C_{16}H_8O_8) + HO$ oder $4(C_{16}H_7O_7) + 5HO$.

Das Bleisalz gab nach Abzug des Bleioxyds dieselbe Zusammensetzung für die Säure.

Die Eigenschaften dieser Säure kommen (wie ihre Zusammensetzung) mit der Cortepinitannsäure vollkommen überein. Die rothbraune Farbe des Bleisalzes und der etwas verminderte Wasserstoffgehalt deuten auf eine Verunreinigung mit einer kleinen Menge eines dunkelgefärbten Oxydationsproduktes der Säure, zu dessen Entstehung in der Borke alle Bedingungen gegeben sind.

Die Flüssigkeit, aus welcher durch Bleizuckerlösung die Säure gefällt worden war, giebt mit basisch-essigsaurem Bleioxyde von Neuem eine Fällung. Der Niederschlag ist schmutziggelb, er wird durch Kochen roth.

0,4673 Bleisalz gaben im Vacuo getrocknet 0,4222 Kohlensäure und 0,0987 Wasser.

0,2650 Salz gaben 0,1455 Bleioxyd.

Auf 100 Theile nach Abzug des Bleioxyds berechnet, entsprechen diese Zahlen folgender Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	54,24	54,61
9 „	Wasserstoff	9	5,08	5,18
9 „	Sauerstoff	72	40,68	40,21
		177	100,00	100,00

Das Bleisalz giebt mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt die Säure, deren Lösung durch Eisenchlorid dunkelgrün wird. Beim Verdunsten der Säure an der Luft nimmt sie Sauerstoff auf, ohne dabei ihr Aussehen wesentlich zu verändern.

0,3559 einer solchen oxydirten Säure gaben 0,6301 Kohlensäure und 0,1575 Wasser.

0,1934 enthielten 0,0020 Asche oder 1,03 p. C.

Auf 100 Theile berechnet entspricht dies folgender Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
32 Aeq.	Kohlenstoff	192	48,60	48,68
19 „	Wasserstoff	19	4,81	4,95
23 „	Sauerstoff	184	46,59	46,37
		395	100,00	100,00

$$C_{32}H_{19}O_{23} = 2(C_{16}H_9O_{11}) + HO.$$

Es sind also 1 HO und 4 O hinzugetreten.

In dem weingeistigen Decocte der Borke ist ausserdem noch was Pinipicrin enthalten, jedoch kein Zucker.

Die mit Weingeist erschöpfte Borke wurde mit Wasser auskocht, dem eine kleine Menge Aetzkali zugesetzt war. Die so haltene dunkelrothe Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Salzsäure nen voluminösen, rothbraunen Niederschlag. Mit Wasser gecht, giebt dieser Körper eine gummischleimähnliche Masse, s der sich jedoch sogleich die Flocken wieder ausscheiden, enn etwas freie Säure zugesetzt wird. Durch Auswaschen mit asser, Ausziehen mit Aether, der etwas Alkohol enthielt, und iederholtes Auskochen mit Alkohol wurde die Substanz geinigt. Die alkoholischen und ätherischen Waschflüssigkeiten urden im Wasserbade verdunstet, wobei ein Rückstand bleibt, r, in Wasser gelöst, von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt wird.

Dieser Rückstand, bei 100° C. getrocknet, gab bei der nalyse folgende Zahlen:

0,3190 Substanz gaben 0,6191 Kohlensäure und 0,1378 asser.

0,1992 Substanz gaben 0,0047 Asche.

Auf 100 Theile berechnet, giebt dies folgende Zusammentzung:

			Berechn.	Gefund.
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	54,55	54,15
8 „	Wasserstoff	8	4,55	4,90
9 „	Sauerstoff	72	40,90	40,95
		176	100,00	100,00

$$C_{16}H_8O_8 + O = C_{16}H_8O_9.$$

Es ist also eine kleine Menge durch Sauerstoffaufnahme ränderte Gerbsäure. Bei einer anderen Darstellung der Galrte erhielt ich eine kleine Menge dieser veränderten Gerbsäure, elche bei der Analyse 55,88 p. C. C, 4,81 p. C. H und 39,31 C. O gab, was der Formel $C_{32}H_{16}O_{17}$ oder $2(C_{16}H_8O_8) + O$

entspricht, die 55,82 p. C. C, 4,65 p. C. H und 39,53 p. C. O verlangt.

Die Gallerte, welche durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wurde, wird in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, mit Salzsäure gefällt, die überstehende Flüssigkeit von den abgesetzten Flocken getrennt, diese mit Alkohol übergossen und durch Decantiren mit Weingeist gewaschen. Sie besitzt alle Eigenschaften der Gallerte aus den Nadeln.

0,3014 bei 100° C. getrocknete Gallerte gaben 0,5562 Kohlensäure und 0,1442 Wasser.

0,1982 gaben 0,0030 Asche oder 1,6 p. C.

Auf 100 Theile berechnet, ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

			Berechn.	Gefund.
19 Aeq.	Kohlenstoff	96	51,05	51,18
10 „	Wasserstoff	10	5,37	5,39
10 „	Sauerstoff	80	43,58	43,43
		186	100,00	100,00

Das Phlobaphen, welches Dr. Schwarz in der Chinarinde ebenfalls vergeblich suchte, ist aus der Liste der organischen Stoffe wegzustreichen.

D. Das Holz des Stammes.

Das Holz des Stammes, von dem die Borke und Rinde entfernt und der äusserste Theil auf der Drehbank abgenommen war, wurde in feine Spähne geschnitten und diese mit Weingeist ausgekocht. Der Auszug enthält das Harz und etwas ätherisches Oel. Die mit Weingeist erschöpften Holztheile wurden mit Kali haltendem Wasser ausgekocht, wobei sich noch etwas Harz und die Gallerte auflösten. Weder der weingeistige noch der alkalische Auszug enthalten Pinipicrin oder Zucker und Gerbsäure.

Vergleichen wir die Zusammensetzung der verschiedenen Theile von *Pinus sylvestris*, so erhalten wir folgende Uebersicht:

Nadeln.	*Rinde.*	*Borke.*	*Holz.*
Wachs $= C_{36}H_{34}O_5$.	Wachs $= C_{36}H_{32}O_5$ (?)	Wachs $= C_{32}H_{32}O_4$.	Kein Wachs.
Chinovige Säure $= C_{24}H_{19}O_5$.	Pinicorretin $= C_{24}H_{19}O_5$.	Keine grössere Menge von Harz, blos Spuren davon.	Terpenthin.
Harz $= C_{40}H_{40}O_6 = C_{40}H_{32}O_5 + {}^1/_4(C_{40}H_{32}O_4)$.	—	—	—
Pinipicrin $= C_{44}H_{36}O_{22} = 2(C_{12}H_{10}O_{10}) + C_{20}H_{16}O_2$.	Pinipicrin.	Spuren von Pinipicrin.	Keinen Bitterstoff.
Zucker $= C_{12}H_{11}O_{11}$.	Zucker $= C_{12}H_{12}O_{12}$.	Kein Zucker.	Kein Zucker, keine Stärke, Hauptmasse Holzfaser.
Citronsäure $= C_{12}H_6O_{12}$ (?) In unendlich kleiner Menge.	Keine derartige Säure.	Keine derartige Säure.	Keine derartige Säure.
Oxypinitannsäure $= C_{14}H_8O_9$.	Pinicortannsäure $= C_{16}H_7O_7$.	Pincortannsäure und deren Oxydationsprodukte.	Keine Gerbsäuren.
Pinitannsäure $= C_{14}H_8O_8$.	Certepinitannsäure $= C_{16}H_9O_{11} = C_{15}H_8O_8 + C_2H_1O_3$.	—	—
Gallerte $= C_{16}H_{10}O_{10}$.	Gallerte $= C_{16}H_{10}O_{12}$.	—	Gallerte $= C_{16}H_{10}O_{10}$.

LXV.

Zur Geschichte der organischen Metallverbindungen.

Von

C. Löwig.

Im Jahre 1849 publicirte Frankland seine wichtige Abhandlung über Isolirung des Aethyls als Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doctorwürde in Marburg. Die Isolirung gelang ihm durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl bei einer Temperatur von 150—180°. Von organischen Metallverbindungen ist in der ganzen Abhandlung nichts zu lesen, mit Ausnahme der Schlussstelle, welche also lautet:

„Eisen, Blei, Kupfer und Quecksilber bei einer von 150 bis 200° C. variirenden Temperatur mit Jodäthyl erhitzt, zersetzen kaum eine Spur davon; dagegen wird es von Arsenik bei circa 160° rasch zerlegt, indem sich eine blutrothe Flüssigkeit erzeugt, welche beim Erkalten in prachtvollen Krystallen, wahrscheinlich Arsenikjodid, anschiesst. Beim Oeffnen der capillaren Spitze der Röhre erwies sich dieselbe luftleer, auch entwickelt die krystallinische Masse im Contact mit Wasser, worin sie sehr wenig löslich ist, kein Gas. Das übrig gebliebene Arsenik besitzt im auffallend hohen Grade einen starken, dem des Antimons sehr ähnlichen Metallglanz. *Zinn* bewirkt die Zerlegung des Jodäthyls beinahe bei derselben Temperatur wie Arsenik, und das flüssige Jodid verwandelt sich dabei allmählich in ein gelbliches öliges Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Eine Gasentwicklung findet weder beim Oeffnen der Röhre, noch bei nachheriger Behandlung des Rückstandes mit Wasser statt, welches kaum eine Spur davon löst. Auch vom Kalium wird das Jodäthyl bei einer Temperatur von ungefähr 130° C. mit Leichtigkeit zersetzt in fast reines Methyl und eine nicht untersuchte gelbliche, ätherartige Flüssigkeit.“

Aber selbst in dieser Schlussstelle ist die Bildung organischer Metallverbindungen nicht ausgesprochen. Diese Abhandlung ist im Augustheft 1849, Bd. LXXI, S. 171 der Ann. d. Chemie

und Pharmacie vollständig abgedruckt und derselben als Anhang noch eine Notiz *„Ueber eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle enthalten“* beigefügt. In derselben erwähnt Frankland, dass, als er Zink auf Jodmethyl bei erhöhter Temperatur einwirken liess, ein Rückstand erhalten wurde, welcher bei der trocknen Destillation in trocknem Wasserstoff eine farblose Flüssigkeit lieferte, welche sich an der Luft entzündete und mit einer dichten Wolke von Zinkoxyd verbrannte. Er betrachtet diese Flüssigkeit als eine Verbindung von Zink mit Methyl und schliesst die Notiz mit folgenden Worten:

„Diese Thatsachen machen es *wahrscheinlich*, dass bei der Zersetzung von Jodäthyl durch Arsenik oder Zinn, diese Metalle sich mit dem Aethyl zu neuen, dem Kakodyl ähnlichen Radikalen vereinigen. Ferner die Existenz von Wasserstoffverbindungen des Arsens, Antimons und Tellurs, so wie die Substitution von Methyl und Aethyl für Wasserstoff zeigen deutlich die auffallende Aehnlichkeit der Functionen dieser Radikale und des Wasserstoffs, so dass in Verbindung mit obigen Thatsachen *wir die Erwartung hegen dürfen*, dass die meisten, wenn nicht alle der folgenden Verbindungen darstellbar sind.“ Nun folgt eine Aufstellung von Verbindungen, welche *wahrscheinlich* Zink, Arsen, Antimon und Phosphor mit Methyl, Aethyl, Butyl, Valyl, Amyl und Phenyl bilden können. Aus dem wörtlich Mitgetheilten geht hervor, dass Frankland, ausser dem Zinkmethyl, keine neue organische Metallverbindung dargestellt, sondern nur die *Vermuthung* ausgesprochen hat, dass solche erhalten werden können, und eben so ergiebt sich aus demselben, dass er seine Untersuchungen zunächst nur in der Absicht angestellt, das Aethyl zu isoliren, keineswegs aber in *der*, organische Metallverbindungen zu erhalten.

Im Märzheft 1853 der genannten Annalen, also über 3 Jahre später, beginnt Frankland eine Abhandlung *„Ueber eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle enthalten“* folgendermassen:

„Unter obigem Titel beschrieb ich vor länger als 3 Jahren einige vorläufige Versuche, welche die Existenz gewisser organischer Verbindungen *darthaten*, die dem Kakodyl in hohem Grade analog sind, wie dieser Körper aus einem Metall, — in einigen Fällen auch der Phosphor — in Verbindung mit den Atom-

gruppen C_2H_3, C_4H_5, C_6H_7 u. s. w. *bestehen* und in vielen Beziehungen bemerkenswerth grosse Affinität zeigen. Ich *stellte* ihre Zusammensetzung *fest* und untersuchte für 2 von diesen Körpern, die ich vorläufig als Zinkmethyl und Zinkäthyl bezeichnete, einige ihrer Reactionen. Ausserdem gab ich die Verfahrungsweise an, um ähnliche Verbindungen darzustellen, welche Zinn, Arsen und Phosphor enthalten."

Frankland fährt fort:

„In neuerer Zeit haben Löwig und Schweizer auf demselben Felde zu arbeiten begonnen und eine von den Lücken in der vorhergehenden Tabelle ausgefüllt, indem sie Stibäthyl durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung von Antimon und Kalium darstellten; dieselben Chemiker machten die Bildung ähnlicher Verbindungen *wahrscheinlich*, welche Methyl und Amyl an der Stelle des Aethyls und *Wismuth* und Phosphor an der Stelle des Antimons enthalten."

Wäre ich bei der Entdeckung der organischen Metallverbindungen allein betheiligt, so würde ich die historische Darstellungsweise des Herrn Frankland auf sich beruhen lassen, weil ich die Ueberzeugung habe, dass in der unpartheiischen Geschichte der Wissenschaften doch Alles seine richtige Stelle finden muss. Da sich aber mehrere jüngere Chemiker an diesen Arbeiten in meinem Laboratorium betheiligten, so halte ich es für meine Pflicht, für sie in die Schranken zu treten und ihnen die Ehre, die ihnen gebührt, wenn auch nur auf kurze Zeit, nicht entreissen zu lassen, obschon ich fest überzeugt bin, dass dies von Frankland auch nicht beabsichtigt wurde.

Schon im Jahre 1842 suchte ich, veranlasst durch die Untersuchungen Bunsen's über das Kakodyl, *direct* eine demselben entsprechende Antimonverbindung durch Einwirkung von Chlor- und Bromäthyl auf Antimonkalium darzustellen. Ich erhielt auf diese Weise eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, deren ich in der ersten Hälfte des 2ten Bandes meiner Chemie der organischen Verbindungen, welche im Jahre 1844, also 5 Jahre früher, als Frankland seine Arbeiten veröffentlichte, in den Buchhandel kam, kurz unter dem Namen Antimonäthyl erwähnte. Meine Zeit war durch die Herausgabe dieses Werkes, welches mich bis 1848 beschäftigte, so sehr in Anspruch genommen, dass ich zu der nähern Untersuchung dieser

Verbindung nicht gelangen konnte. Nachdem Frankland seine Arbeit über die Isolirung des Aethyls publicirt hatte, unterwarf ich in Gemeinschaft mit Schweizer das Stibäthyl einer nähern Untersuchung und schon im November 1849 enthielten die Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Zürich unsere erste Abhandlung, welcher im Sommer 1850 die zweite ausführlichere folgte. Gleich darauf untersuchte Landolt das Stibmethyl, er entdeckte das Stibmethylium und seine Abhandlungen finden sich in den genannten Mittheilungen und im Aprilheft 1851, so wie im Oktoberheft 1852 der Annalen der Chemie und Pharm. Im Jahre 1851 stellte Cramer das Stibamyl dar und im gleichen Jahre unterwarf Dr. Breed das schon früher von mir dargestellte Bismäthyl einer nähern Untersuchung. Bei sämmtlichen Untersuchungen wurde immer die gleiche Methode in Anwendung gebracht, deren ich mich zuerst zur Darstellung des Stibäthyls bediente, nämlich die Einwirkung der entsprechenden Jodverbindung auf Legirungen von Kalium mit Antimon und Wismuth. Hierauf folgte meine Arbeit über die Zinnäthyle, deren Resultate vollständig im November 1852 in den Züricher Mittheilungen zu lesen waren, und würde nicht der Umzug von Zürich nach Breslau eine Unterbrechung meiner Arbeiten veranlasst haben, so würde auch schon die Untersuchung über die Bleiäthyle, welche sich ganz an die Zinnäthyle anschliessen und welche zum Theil beendigt ist, der Oeffentlichkeit übergeben sein.

Es ist daher schwer zu begreifen, wie Frankland angesichts dieser Thatsachen im Jahre 1853 drucken lassen konnte: „In neuer Zeit haben Löwig und Schweizer auf demselben Felde zu arbeiten begonnen und die Bildung ähnlicher Verbindungen, welche Methyl und Amyl an der Stelle des Aethyls, und Wismuth an der Stelle des Antimons enthalten, *wahrscheinlich* gemacht“ und um so weniger, als das hierher Gehörige aus meinem Grundrisse der organischen Chemie in das *Journal of the Chemical Society*, welches in London erscheint, übergegangen ist, überhaupt nicht vorausgesetzt werden kann, dass ihm die Abhandlungen, die von Zürich ausgingen, unbekannt geblieben sind. Ich nehme daher die Priorität der Entdeckung und Darstellung organischer Metallverbindungen durch Einwirkung von Bromäthyl auf Legirungen von Kalium und Natrium mit Antimon, Wismuth, Zinn und Blei für mich in Anspruch und bin

überzeugt, dass mir dieselbe von jedem Unbefangenen zugestanden werden wird. Ich suchte diese Verbindungen direct darzustellen und begann meine Untersuchungen in dieser Absicht; Frankland erhielt sie nur zufällig bei der beabsichtigten Isolirung des Aethyls; dagegen gehört ihm die Entdeckung, dass die genannten Metallverbindungen auch durch unmittelbare Einwirkung der Metalle auf die organischen Jodverbindungen in hoher Temperatur gebildet werden. *Suum cuique.*

LXVI.

Ueber einige Stibäthylverbindungen.

Von

C. Löwig.

Antimonigsaures Stibäthyloxyd. Ueberlässt man die ätherische Lösung des Stibäthyls der freiwilligen Verdunstung und entzieht man dem Rückstande das gebildete Stibäthyloxyd durch eine Mischung von Aether und Weingeist, so bleibt ein weisser, pulverförmiger, amorpher Körper, welchen ich in den früheren Abhandlungen über das Stibäthyl Aethylstibylsäure genannt habe. Der weisse Rauch, welcher sich vor der Entzündung bildet, wenn das Stibäthyl mit der Luft in Berührung kommt, besteht fast ganz aus dieser Verbindung. Schon in meinem Grundrisse der organischen Chemie habe ich angegeben, dass dieser Körper eine Verbindung ist von Antimonoxyd mit Stibäthyloxyd, entsprechend der Formel $(StAe_3)O_2 + 2StO_3$. Die Elementaranalyse der bei 100° ausgetrockneten Substanz lieferte folgende Resultate.

1,200 Substanz gaben:

0,560 Kohlensäure	=	12,58	p. C.	Kohlenstoff,
0,293 Wasser	=	2,70	„	Wasserstoff.

0,956 Substanz gaben:

0,443 Kohlensäure	=	12,67	p. C.	Kohlenstoff,
0,240 Wasser	=	2,77	„	Wasserstoff.

0,540 Substanz gaben:

0,370 Antimon = 68,33 p. C. Antimon.

0,365 Substanz gaben:

0,253 Antimon = 69,04 p. C. Antimon.

0,455 Substanz gaben:

0,317 Antimon = 69,66 p. C. Antimon.*)

Aus diesen Resultaten lassen sich 3 Formeln berechnen:

1. Formel.			2. Formel.			3. Formel.					
$(StAe)O_2$.			$(StAe_3)O_2, 2StO_4$.			$(StAe_3)O_2, 2StO_3$.			Gefunden.		
St	129	70,88	St_3	387	69,67	St_3	387	71,92	68,33	69,04	69,66
C_4	24	13,18	C_{12}	72	11,18	C_{12}	72	13,38	12,58	12,67	
H_5	5	2,74	H_{15}	15	2,71	H_{15}	15	2,78	2,70	2,77	
O_3	24	13,20	O_{10}	80	16,51	O_8	64	11,92			
	182	100,00		554	100,00		538	100,00			

Dass die Verbindung Stibäthyloxyd ($StAe_3, O_2$) enthält, folglich nicht der ersten Formel entsprechen kann, ergiebt sich aus folgenden Reactionen:

1) Setzt man zu der weingeistigen Lösung derselben concentrirte Salzsäure, so scheidet sich sogleich eine farblose Flüssigkeit aus, welche in Weingeist gelöst durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird.

0,365 Grm. der gefällten Substanz gaben:

0,361 Grm. Chlorsilber = 24,60 Chlor oder:

1 At. Stibäthyl	216,2	75,28	75,40
2 „ Chlor	71,0	24,72	24,60
	287,2	100,00	100,00

2) Schwefelwasserstoff erzeugt in der von dem Chlorstibäthyl getrennten salzsauren Lösung sogleich einen Niederschlag

*) Zur Antimonbestimmung wurde die Substanz in einer Verbrennungsröhre mit einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt. Der Rückstand wurde in Königswasser gelöst, aus der mit Wasser und Weinsäure vermischten Lösung das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt und durch Bestimmung des Schwefelgehaltes im Niederschlage das Antimon gefunden. Das Material zur Antimonbestimmung war von verschiedenen Bereitungen. Digerirt man die Substanz ohne vorhergegangene Verbrennung längere Zeit mit Königswasser, so erhält man nur 66—67 p. C. Antimon. Dies bestimmte mich früher, für die Verbindung die Formel: $(StAe)O_5$ anzunehmen, welche 65,3 p. C. Antimon erfordert.

von Kermes, und vermischt man dieselbe mit Wasser, so fällt Algarothpulver nieder.

3) Digerirt man die Verbindung mit verdünnter Salpetersäure und dampft man die Lösung ab, so erhält man Krystalle von salpetersaurem Stibäthyloxyd. Das Ungelöste entwickelt, in einer Glasröhre geglüht, keine Spur Sauerstoffgas.

Hieraus folgt, dass die Verbindung Stibäthyloxyd und Antimonoxyd enthält. Sie besitzt einen bittern Geschmack, ähnelt dem schwefelsauren Chinin und ist in Wasser und in Weingeist löslich. Die kalt bereitete wässrige Lösung ist vollkommen dünnflüssig und besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich beim Erwärmen wie Stärkekleister zu verdicken und zu einer porcellanartigen, zerreiblichen Masse einzutrocknen; übergiesst man dieselbe mit Wasser, so bleibt etwas Antimonoxyd ungelöst.

Sulfantimonigsaures Stibäthylsulfid. Setzt man zu der wässrigen Lösung der vorigen Verbindung Schwefelwasserstoff, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, ähnlich dem Arsensulfid, von höchst unangenehmem, mercaptanähnlichen, lange anhaftenden Geruch. Unter der Glocke über Schwefelsäure getrocknet, erscheint er als ein sehr schönes, hellgelbes Pulver, welches im Wasserbade erhitzt eine braunrothe Farbe annimmt. Rauchende Salpetersäure zersetzt die Verbindung unter Feuererscheinung; erhitzt man dieselbe über der Spirituslampe in einem kleinen Destillationsapparate, so erhält man ein flüssiges Produkt, welches alle Eigenschaften des Schwefeläthyls besitzt. Uebergiesst man die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von schwefelsaurem Stibäthyloxyd Kermes aus, was sogleich an der Farbenänderung zu erkennen ist.

Die zur Analyse verwandte Substanz war über Schwefelsäure getrocknet. Die Schwefelbestimmung geschah mit Salpetersäure von 1,44 spec. Gewicht.

0,342 Substanz gaben:
0,074 Schwefel und
0,460 schwefels. Baryt = 20,70 p. C. Schwefel.

0,278 [illegible]stanz gaben:
[illegible] Schwefel und
[illegible]chwefels. Baryt = 20,78 p. C. Schwefel.

0,890 Substanz gaben;

0,380 Kohlensäure = 11,68 p. C. Kohlenstoff.

0,210 Wasser = 2,59 „ Wasserstoff

oder:

3 At.	Antimon	387	64,28		
12 „	Kohlenstoff	72	11,96	11,68	
15 „	Wasserstoff	15	2,49	2,59	
8 „	Schwefel	128	21,27	20,70	20,78
		602	100,00		

Formel $(StAe_3)S_2 + 2StS_3$.

Die gleiche Verbindung kann auch direct erhalten werden. Bringt man nämlich in eine Lösung von Schwefelstibäthyl ($StAe_3$, S_2) frisch gefällten Kermes mit der Vorsicht, dass ersteres im Ueberschuss bleibt, so geht die braunrothe Farbe des Kermes sogleich in hellgelb über und die so erhaltene Verbindung besitzt den Geruch und alle übrigen Eigenschaften der durch Fällung erhaltenen.

LXVII.

Untersuchung eines neuen organischen zinnhaltigen Radicals, des Stannmethyls.*)

Von

August Cahours und *Alfred Riche.*

(*Compt. rend. Juin* 1853, p. 1001.)

In einer frühern Abhandlung**) haben wir gezeigt, dass durch die Einwirkung metallischen Zinns auf Jodwasserstoffäther in verschlossenen Gefässen bei einer Temperatur von ungefähr 160° das Jodür eines ternären Radicals C_4H_5Sn in grosser Menge gebildet wird, welches wir *Stannäthyl* genannt haben. Wendet man statt des Aethyljodürs Methyljodür an, so erhält man ganz analoge Resultate. Lässt man Zinn auf Jodmethyl bei einer Temperatur von 150 bis 180° wirken, so verbinden sich beide

*) Vergl. dies. Journ. LVII, 149.

**) Dies. Journ. LX, 304.

binnen 15 bis 20 Stunden vollständig, und die in den Glasröhren enthaltene Flüssigkeit gesteht beim Erkalten.

Diese Verbindung giebt, der Destillation unterworfen, eine klare, stark riechende Flüssigkeit, welche bei 195° anfängt zu sieden. Während der Destillation steigt die Temperatur bis auf 220 bis 225°. Der letzte Theil, welcher ungefähr bei 220° siedet, und welcher wenigstens $^3/_4$ des rohen Produkts ausmacht, gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, während der bei 200° siedende Theil bei 0° noch flüssig bleibt.

Wenn man die feste Masse aufs Neue schmilzt, langsam erkalten lässt, die auf der Oberfläche gebildete Kruste durchstösst, und den innern flüssigen Theil schnell abgiesst, so erhält man prächtige Krystalle von der Form schiefer rhombischer Prismen. Diese Verbindung schmilzt bei 34°; sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, mehr noch in Alkohol und in jedem Verhältnisse in Aether; wird also von allen Lösungsmitteln leichter aufgenommen als die entsprechende Stannäthylverbindung.

Ammoniak bringt in der wässrigen Lösung einen weissen amorphen Niederschlag hervor, der im Ueberschuss des Fällungsmittels wie auch in Alkohol und Aether unlöslich, in überschüssigem Kali aber löslich ist. Dieses Oxyd nähert sich also, eben so wie das Oxyd des Stannäthyls, dem Zinnoxydul, welches sich gegen Ammoniak und Kali gleich verhält. Von der entsprechenden Jodverbindung unterscheidet sich das genannte Oxyd nur dadurch, dass es statt eines Moleküls Jod ein Molekül Sauerstoff aufgenommen hat. Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlor- und Bromwasserstoffsäure, Ameisensäure und Essigsäure lösen das Stannmethyloxyd sehr leicht und bilden schöne krystallisirbare Verbindungen. Die schwefelsaure und salpetersaure Verbindung erhält man auch, wenn man die wässrige Lösung der entsprechenden Jodverbindung mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Das Stannmethyloxyd würde man auch durch Kochen einer Lösung von Stannmethyljodür mit Silberoxyd erhalten.

Wir haben folgende Verbindungen analysirt und die angegebenen Formeln gefunden:

C_2H_3SnCl Stannmethylchlorür,
C_2H_3SnBr Stannmethylbromür,
C_2H_3SnJ Stannmethyljodür,

C_2H_3SnO	Stannmethyloxyd,
C_2H_3SnO, SO_3	schwefels. Stannmethyloxyd,
C_2H_3SnO, NO_5	salpeters. „
C_2H_3SnO, CO_2	kohlens. „
C_2H_3SnO, C_2O_3	oxals. „
$C_2H_3SnO, C_4H_3O_3$	essigsaures „

Die Verbindungen des Stannmethyloxyds mit Kohlensäure, xalsäure und Phosphorsäure sind in Wasser unlöslich, die mit ssigsäure, Weinsäure und Ameisensäure sind dagegen löslich ıd krystallisiren leicht. Das Sulfür, das man durch Behandeln s Jodürs mit Schwefelwasserstoff erhält, setzt sich in Gestalt einer limpider Tröpfchen ab, die in Wasser unlöslich, in Alhol löslich sind. Sie erstarren sehr langsam und haben soohl im flüssigen als im festen Zustande eine der des Stannhylsulfürs analoge Zusammensetzung.

Alle diese Körper bilden eine der Aethylreihe hinsichtlich r Zusammensetzung entsprechende Reihe. Bezeichnet man ırch SnMe das Stannmethyl und durch SnAe das Stannäthyl, ı erhält man folgende correspondirende Reihen:

nMe	Stannmethyl,	SnAe	Stannäthyl,
nMeJ	Stannmethyljodür,	SnAeJ	Stannäthyljodür,
nMeCl	Stannmethylchlorür	SnAeCl	Stannäthylchlorür,
nMeBr	Stannmethylbromür	SnAeBr	Stannäthylbromür,
nMeS	Stannmethylsulfür,	SnAeS	Stannäthylsulfür,
nMeO	Stannmethyloxyd,	SnAeO	Stannäthyloxyd,
nMeO,NO_5	salpeters. Stannmethyloxyd,	SnAeO,NO_5	salpeters. Stannäthyloxyd,
nMeO,SO_3	schwefels. Stannmethyloxyd,	SnAeO,SO_3	schwefels. Stannäthyloxyd,
nMeO,C_2O_3	oxalsaures Stannmethyloxyd,	SnAeO,C_2O_3	oxalsaures Stannäthyloxyd.

Das flüssige Produkt, welches sich neben dem Stannmeyljodür bildet, und bei 200° siedet, ist das Jodür eines neuen adicals, welches zwei zu einem einzigen verdichtete Moleküle s Stannmethyls enthält. Es besitzt einen penetranten, doch cht so starken Geruch, als die entsprechende Aethylverbinıng. Ammoniak zersetzt es und giebt ein Oxyd, welches

wie das Stannmethyloxyd mit Säuren krystallisirbare Verbindungen eingeht.

Bei der Einwirkung des Zinns auf Aethyljodür bildet sich ausser dem Stannäthyljodür, welches das Hauptprodukt ist, eine kleine Menge eines nach Rettig riechenden Oels, welches sich in grosser Menge bildet, wenn man die Einwirkung nach einigen Stunden unterbricht.

Dieses stark riechende Oel ist eine Jodverbindung von der Formel $(SnAe)_2J$, entsprechend dem $(SnMe)_2J$. Durch Ammoniak erhält man amorphes Oxyd, welches krystallisirbare Salze giebt. —

Wendet man statt des Zinns Phosphorzinn an, so bildet sich ausser dem Stannäthyljodür und der Verbindung $(SnAe)_2J$ noch ein flüssiges Jodür, welches man wie die von Löwig durch Einwirkung einer Legirung von Zinn und Natrium auf Aethyljodür dargestellten Verbindungen erhält.

Arsenik giebt mit dem Jodwasserstoffäther und dem Aethyljodwasserstoffäther Verbindungen, welche dem Stibäthyl und dem Stibmethyl analog sind, sich bei geringem Erhitzen an der Luft entzünden und einen unerträglichen Knoblauchgeruch verbreiten.

Das Arsenzink verbindet sich schnell mit dem Aethyljodür und giebt eine weisse krystallinische Masse von der Formel $C_{12}H_{15}AsJ + C_4H_5ZnJ$.

Arsenkalium erhitzt sich bei der Berührung mit Aethyljodür; letzteres geräth sogleich ins Sieden und man erhält äusserst leicht entzündliche Produkte.

Blei verbindet sich, der Behauptung Frankland's zuwider, leicht mit Aethyljodür, während sich Kupfer, wie auch seine Arsen- und Phosphorverbindung, indifferent gegen dasselbe zu verhalten scheinen.

Das Zinn bildet demnach mit Aethyl und Methyl Radicale, welche sich vollständig wie Metalllegirungen verhalten, und einander vollkommen entsprechende Reihen von Salzen bilden.

Das Amyljodür wird bei 180° von Zinn nicht zersetzt, bei 220 bis 240° jedoch wirken beide ziemlich energisch auf einander und liefern Produkte, welche der Gegenstand einer spätern Abhandlung sein werden.

LXVIII.

Ueber die Zusammensetzung der Harmala-Alkaloide.

Von

J. Fritzsche.

(*Bullet. de St. Pétersbourg*)

Bei den Elementaranalysen des *Harmalin*, *Harmin* und *Nitroharmalidin*, aus deren Resultaten ich in meinen Abhandlungen über diese Körper die Formeln für dieselben abgeleitet habe, waren mir die Resultate hinsichtlich des Kohlenstoffs in sofern nicht vollkommen befriedigend ausgefallen, als die Differenzen der für denselben erhaltenen Zahlen bedeutend genug waren, um mich in einiger Unsicherheit über die Zahl der anzunehmenden Kohlenstoffatome zu lassen. Die beobachteten Differenzen betrugen nämlich für das *Harmalin* 0,77, für das *Harmin* 0,72 und für das *Nitroharmalidin* sogar 1,47 p. C., während sich als Differenz für 1 Atom Kohlenstoff bei der Berechnung, je nachdem man in den Formeln entweder 26 oder 27 Atome desselben annimmt, für das *Harmalin* 0,74, für das *Harmin* 0,72 und für das *Nitroharmalidin* 0,90 p. C. ergiebt. Ich beabsichtigte deshalb schon immer diese Körper einer nochmaligen Analyse zu unterwerfen, und dabei nicht nur alle Vorsichtsmassregeln auf das höchste zu steigern, sondern auch hauptsächlich grössere Mengen von Substanz zur Verbrennung anzuwenden, um auf diese Weise die möglichen und unvermeidlichen Fehler wenigstens bedeutend zu vermindern. Die Analyse eines neuen, dem *Nitroharmalidin* nahe verwandten Alkaloides aus der Harmalareihe gab mir vor Kurzem Gelegenheit, auf diese Weise zu operiren, und die Resultate von zwei Analysen waren auf eine solche Weise sowohl unter einander als auch mit der Berechnung nach einer 26 Atome Kohlenstoff enthaltenden Formel übereinstimmend, dass ich durch sie veranlasst wurde, die beabsichtigte Revision der Formeln für die bereits beschriebenen Alkaloide sogleich vorzunehmen. Aus ihr ist das unzweifelhafte Resultat hervorgegangen, dass die Anzahl der Kohlenstoffatome

in allen jenen Körpern nicht 27, sondern 26 beträgt, und es müssen daher alle von mir mitgetheilten Zahlen darnach verändert werden. In Folgendem werde ich nun zunächst das Verfahren bei den Analysen ausführlich beschreiben und dann die Resultate derselben so wie auch die neuen Zahlen mittheilen, welche an die Stelle der in meinen Abhandlungen befindlichen zu setzen sind.

Der Apparat, dessen ich mich bei den Analysen bedient habe, war der Hess'sche; die Verbrennung wurde aber nicht gleich Anfangs im Sauerstoffstrome vorgenommen, sondern zuerst nur auf Kosten des Sauerstoffes von Kupferoxyd. Zu diesem Zwecke wurde an das hintere Ende des Verbrennungsrohres ein dünnes, 3 bis 4 Zoll langes Rohr angeblasen, und dieses in seiner Mitte ausgezogen, um es später leicht mit der Weingeistflamme abziehen und zuschmelzen zu können; das so vorbereitete Rohr aber, welches bei einer Länge von 22 Zoll 120 bis 140 Gramm eines körnigen, bereits mehrmals im Gebrauche gewesenen Kupferoxydes fasste, wurde ganz auf die gewöhnliche Weise gefüllt, d. h. zuerst ein Pfropf von Kupferspähnen, dann etwas Kupferoxyd, darauf das in einem Porcellanmörser gemachte Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd, und auf dieses eine 4 Zoll lange Schicht Kupferoxyd nebst Pfropf von Kupferspähnen. Nachdem hierauf durch horizontales Klopfen ein Luftcanal in dem Rohre entstanden, wurde dasselbe mit Sand von 120 bis 130° umgeben*) und aus einem mit dem hinteren Ende verbundenen

*) Zu diesem Zwecke habe ich mir einen sehr bequemen Apparat construirt, von welchem ich, da er als ein Complement des Hess'schen Apparates betrachtet werden kann, hier eine Zeichnung gebe. Er be-



Gasbehälter so lange ein Strom trockner atmosphärischer Luft hindurchgeleitet, bis alle während des Füllens angezogene Feuchtigkeit vollkommen entfernt war. Jetzt wurde das Verbrennungsrohr an seinem ausgezogenen Theile durch eine Weingeistflamme zugeschmolzen, hierauf der Sand entfernt und nun das Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat so wie auch hinter diesem noch ein Rohr mit trocknem Aetzkali mit dem Verbrennungsrohre verbunden. Die Verbindung des Chlorcalciumrohres mit dem letzteren wurde durch einen mit aller Sorgfalt vorbereiteten und mit aller Kraft eingesetzten Kork bewerkstelligt, in welchen das Chlorcalciumrohr zu noch grösserer Sicherheit mit Siegellack eingekittet worden war. Um den Kork gegen jeden Wasserverlust von aussen zu schützen, wurde er von einer aus mehreren Stücken sorgfältig zusammengesetzten und durch ein Caoutchoukband zusammengehaltenen Korkhülle vollkommen umschlossen, und auch diese Hülle vor der Einwirkung der Flamme durch einen Pappschirm möglichst geschützt. Nun wurde das zugeschmolzene Ende des Verbrennungsrohres durch einen Feilstrich angefeilt ohne es abzubrechen, in diesem geschlossenen Zustande durch ein Caoutchoukrohr mit dem Sauerstoffgasbehälter verbunden und hierauf die Verbrennung auf Kosten des Kupferoxyds ausgeführt. Nachdem das Rohr in seiner ganzen Länge glühend war, und nur noch eine höchst unbedeutende Gasentwicklung stattfand, wurde die innerhalb des Caoutchoukrohres

---

steht aus einer einen etwas stumpfen Winkel bildenden Blechrinne, welche in den sie an beiden Enden schliessenden Wänden mit umgelegten Rändern Vertiefungen zur Aufnahme des Rohres besitzt, und neben diesen unterhalb mit Stiften versehen ist, durch deren Einsetzen in die Löcher der Stützen des Hess'schen Apparates das Ganze eine feste Stellung erhält. Die vordere, niedrigere Seite der Rinne steht mit der hinteren nicht in directer Verbindung, sondern unten einige Linien davon ab, wodurch eine die ganze Länge der Rinne einnehmende Spalte entsteht. Diese kann durch den Schieber *a* geschlossen und geöffnet werden, und da das die hintere Seite der Rinne bildende Blech gerade in der Ecke mit einem scharfen rechtwinkligen Einbuge versehen ist, dann aber wieder (mit aufgebogenen Rändern) mit dem oberen Theile parallel nach unten weitergeht, so kann der Schieber die Oeffnung vollkommen verschliessen und beim Oeffnen desselben aller Sand in einen untergestellten Blechkasten abfliessen, welcher zugleich zum Erhitzen des Sandes dient.

befindliche angefeilte Spitze des Verbrennungsrohrs abgebrochen und mit dem Einleiten von Sauerstoff in das Verbrennungsrohr begonnen. Erst nachdem dadurch alles reducirt gewesene Kupfer allmählich wieder vollkommen oxydirt worden, und aus dem Kalirohre eine Zeit lang Sauerstoff entwichen war, wurde die Analyse als beendet betrachtet.

Auf diese Weise habe ich von jedem der drei Alkaloide zwei Analysen ausgeführt, jede mit mehr als einem Gramm Substanz, und dabei, wie man aus dem folgendem ersieht, eben so übereinstimmende als befriedigende Resultate erhalten.

Harmalin.

I. 1,224 Grm. aus Alkohol krystallisirtes und nur ein wenig bräunlich gefärbtes Harmalin gaben 3,260 Grm. Gewichtszunahme im Kaliapparate und 0,008 Grm. im Kalirohre, also zusammen 3,268 Grm. Kohlensäure. Im Chlorcalciumrohre ergab sich eine Gewichtszunahme von 0,717 Grm., und das zum grössten Theile in der ersten Kugel angesammelte Wasser war vollkommen neutral und geschmacklos. Diese Zahlen entsprechen 0,8923 Grm. oder 72,90 p. C. Kohlenstoff und 0,079666 Grm. oder 6,51 p. C. Wasserstoff.

II. 1,178 Grm. desselben Präparates gaben im Kaliapparate 3,130 Grm. und im Kalirohre 0,012 Grm., also zusammen 3,142 Grm. Kohlensäure; und ferner im Chlorcalciumrohre 0,682 Grm. Wasser. Diese Zahlen entsprechen 0,8579 Grm. oder 72,83 p. C. Kohlenstoff und 0,075778 Grm. oder 6,43 p. C. Wasserstoff.

Diese Resultate stimmen aber vollkommen mit der Berechnung nach der Formel $C_{26}H_{28}N_4O_2$, nach welcher das Atomgewicht des Harmalins 2677,96 beträgt.

		In 100 Th.		
		Berechn.	Jetzt gefund. I.	II.
C_{26}	1953,12	72,93	72,90	72,83
H_{28}	174,72	6,52	6,51	6,43
N_4	350,12	13,08		
O_2	200,00	7,47		
	2677,96	100,00		

Für das chlorwasserstoffsaure Harmalin ergiebt sich dar-

nach als Atomgewicht 3133,72 und in 100 Theilen besteht es aus:

Berechnet.		Früher gefunden.
85,46	Harmalin	
14,54	Chlorwasserstoff	14,124
100,00		

und für den procentischen Gehalt an jedem einzelnen Elemente:

Berechnet.		Früher gefunden.
62,33	Kohlenstoff	63,13
5,97	Wasserstoff	5,825
11,17	Stickstoff	
6,38	Sauerstoff	
14,15	Chlor	
100,00		

Für das 4 Atome Krystallwasser enthaltende chlorwasserstoffsaure Harmalin erhält man das Atomgewicht 3583,64 und es enthält in 100 Theilen:

Berechnet.		Früher gefunden.
87,45	chlorwasserstoffs. Harmalin	
12,55	Wasser	12,60
100,00		

Für das Platindoppelsalz erhält man als Atomgewicht 5252,36 und als procentische Zusammensetzung:

Berechnet.		Früher gefunden.
37,18	Kohlenstoff	37,625
3,56	Wasserstoff	3,545
6,67	Stickstoff	
3,81	Sauerstoff	
25,32	Chlor	
23,46	Platin	23,275
100,00		

Aus den Vergleichungen der früher gefundenen Zahlen für diese Verbindungen mit den nach der neuen Formel berechneten ergiebt sich eine so hinreichende Uebereinstimmung, dass ich es für überflüssig gehalten habe, die Analyse dieser Körper zu wiederholen.

Harmin.

I. 1,127 Grm. blendend weisses, aus Alkohol krystallisirtes Harmin gaben 3,037 Grm. Gewichtszunahme im Kaliapparate und 0,006 Grm. im Kalirohre, also zusammen 3,043 Grm. Kohlensäure. Im Chlorcalciumrohre ergab sich eine Gewichtszunahme von 0,570 Grm. und das zum grössten Theile in der ersten

Kugel angesammelte Wasser war vollkommen neutral und geschmacklos. Diese Zahlen entsprechen 0,8309 Grm. oder 73,73 p. C. Kohlenstoff und 0,06333 Grm. oder 5,62 p. C. Wasserstoff.

II. 1,263 Grm. desselben Präparates gaben im Kaliapparate 3,405 Grm. und im Kalirohre 0,008 Grm., also zusammen 3,413 Grm. Kohlensäure und ferner 0,641 Grm. Wasser. Diese Zahlen entsprechen 0,9319 Grm. oder 73,78 p. C. Kohlenstoff, und 0,07122 Grm. oder 5,64 p. C. Wasserstoff.

Diese Resultate stimmen aber vollkommen mit der Berechnung nach der Formel $C_{26}H_{24}N_4O_2$, nach welcher das Atomgewicht des Harmins 2653,00 beträgt.

		In 100 Th.		
		Berechn.	Jetzt gefund. I.	II.
C_{26}	1953,12	73,62	73,73	73,78
H_{24}	149,76	5,64	5,62	5,64
N_4	350,12	13,20		
O_2	200,00	7,54		
	2653,00	100,00		

Für das chlorwasserstoffsaure Harmin ergiebt sich darnach als Atomgewicht 3108,76, und in 100 Theilen besteht es aus:

Berechnet.		Früher gefunden.
85,34	Harmin	
14,66	Chlorwasserstoff	14,275
100,00		

und für den procentischen Gehalt an jedem einzelnen Elemente:

62,82	Kohlenstoff
5,22	Wasserstoff
11,26	Stickstoff
6,44	Sauerstoff
14,26	Chlor
100,00	

Für das 4 Atome Krystallwasser enthaltende chlorwasserstoffsaure Harmin erhält man das Atomgewicht 3558,68 und es enthält in 100 Theilen:

Berechnet.		Früher gefunden.
87,36	chlorwasserstoffs. Harmin	
12,64	Wasser	12,43
100,00		

Für das Platindoppelsalz erhält man als Atomgewicht 5227,40 und als procentische Zusammensetzung:

Berechnet.		Früher Gefunden.
37,36	Kohlenstoff	37,90
3,10	Wasserstoff	3,17
6,70	Stickstoff	
3,83	Sauerstoff	
25,44	Chlor	
23,57	Platina	23,25
100,00		

Für das neutrale schwefelsaure Harmin erhält man als tomgewicht 3266,23, und in 100 Theilen besteht es aus:

Berechnet.		Früher gefunden.
81,23	Harmin	
15,33	Schwefelsäure	15,14
3,44	Constitutionswasser	
100,00		

Für das 2 Atome Krystallwasser enthaltende neutrale schwe-lsaure Harmin ergiebt sich als Atomgewicht 3491,19, und in 00 Theilen besteht es aus:

Berechnet.		Früher gefunden.
93,56	schwefels. Harmin	
6,44	Krystallwasser	6,57
100,00		

Das Atomgewicht des sauren schwefelsauren Harmins be-ägt 3879,46, und in 100 Theilen besteht es aus:

Berechnet.		Früher gefunden.
68,39	Harmin	
25,81	Schwefelsäure	25,59
5,80	Wasser	
100,00		

Aus der Vergleichung der früher gefundenen Zahlen für alle iese Verbindungen mit der nach der neuen Formel berechneten rgiebt sich auch hier eine so hinreichende Uebereinstimmung, ass mir neue Analysen überflüssig erscheinen.

Hydrocyanharmalin.

Die Analyse dieses eigenthümlichen Körpers zu wiederholen elt ich für überflüssig, sowohl weil seine Zusammensetzung mit r des Harmalins im innigsten Zusammenhange steht, als auch eil die nach der neuen Formel des Harmalins dafür berech-ten Zahlen als genügend übereinstimmend mit den gefundenen gesehen werden können. Das neue Atomgewicht für das drocyanharmalin beträgt 3015,74, und es besteht in 100 eilen aus:

Berechnet.		Früher gefunden.
69,74	Kohlenstoff	69,89
6,21	Wasserstoff	6,49
17,42	Stickstoff	
6,63	Sauerstoff	
100,00		

oder:

Berechnet.		Früher gefunden.
88,80	Harmalin	89,04
11,20	Cyanwasserstoff	10,96
100,00		100,00

Für das chlorwasserstoffsaure Hydrocyanharmalin erhält man als Atomgewicht 3471,50, und es enthält in 100 Theilen:

Berechnet.		Früher gefunden.
77,14	Harmalin	
9,73	Cyanwasserstoff	9,51
13,13	Chlorwasserstoff	12,86
100,00		

Nitroharmalidin.

I. 1,034 Grm. aus der wässrigen Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes durch Ammoniak gefälltes und bei 100° getrocknetes Nitroharmalidin gaben im Kaliapparate eine Gewichtszunahme von 2,269 Grm. und 0,008 Grm. im Kalirohre, also zusammen 2,277 Grm. Kohlensäure. Im Chlorcalciumrohre ergab sich eine Gewichtszunahme von 0,460 Grm. und das zum grössten Theile in der ersten Kugel angesammelte Wasser war auch hier vollkommen neutral und geschmacklos. Diese Zahlen entsprechen 0,62172 Grm. oder 60,13 p. C. Kohlenstoff und 0,05111 Grm. oder 4,494 p. C. Wasserstoff.

II. 1,029 Grm. desselben Präparates gaben 2,266 Grm. Gewichtszunahme im Kaliapparate und 0,007 Grm. im Kalirohre, also zusammen 2,273 Grm. Kohlensäure. Im Chlorcalciumrohre wurden 0,455 Grm. vollkommen neutrales und geschmackloses Wasser erhalten. Diese Zahlen entsprechen 0,6206 Grm. oder 60,31 p. C. Kohlenstoff und 0,050556 Grm. oder 4,91 p. C. Wasserstoff.

Diese Resultate stimmen vollkommen mit der Berechnung nach der Formel $C_{26}H_{26}N_6O_6$. Das Atomgewicht des Nitroharmalidins beträgt demnach 3240,54, und es besteht in 100 Theilen aus:

	Berechn.		Jetzt gefund. I.	II.
C_{26}	1953,12	60,27	60,13	60,31
H_{26}	162,24	5,01	4,94	4,91
N_6	525,18	16,21		
O_6	600,00	18,51		
	3240,54	100,00		

Für das chlorwasserstoffsaure Nitroharmalidin ergiebt sich araus als Atomgewicht 3696,30, und in 100 Theilen besteht ieses Salz aus:

Berechnet.		Früher gefunden.
87,67	Nitroharmalidin	
12,33	Chlorwasserstoff	12,14
100,00		

Für das Platindoppelsalz erhält man nach der neuen Formel ls Atomgewicht 5814,94, und folgende procentische Zusammenetzung:

Berechnet.		Früher gefunden.
33,59	Kohlenstoff	34,21
3,00	Wasserstoff	3,08
9,03	Stickstoff	
10,32	Sauerstoff	
22,87	Chlor	
21,19	Platina	21,09
100,00		

Für das saure schwefelsaure Nitroharmalidin ergiebt sich ls Atomgewicht 4467,00 und folgende procentische Zusammensetzung:

Berechnet.		Früher gefunden.
72,54	Nitroharmalidin	72,77
22,42	Schwefelsäure	21,98
5,04	Wasser	
100,00		

Für die Verbindung des Nitroharmalidins mit Silberoxyd rhält man als Atomgewicht 4690,20 und sie enthält in 100 Th.:

Berechnet.		Früher gefunden.
69,09	Nitroharmalidin	68,44
30,91	Silberoxyd	30,00
100,00		

Für das Hydrocyannitroharmalidin endlich ergiebt sich als Atomgewicht 3579,32 und es besteht in 100 Theilen aus:

Berechnet.		Früher gefunden.
90,535	Nitroharmalidin	
9,465	Chlorwasserstoff	8,85
100,000		

Obgleich namentlich bei diesen letzten Verbindungen die früher erhaltenen Resultate weniger gut mit den Berechnungen übereinstimmen, als dies beim Harmalin und Harmin der Fall ist, so sehe ich doch darin keinen Grund, die neue Formel für das Nitroharmalidin in Zweifel zu ziehen, sondern stehe vielmehr nicht an, diese Differenzen dem Umstande zuzuschreiben, dass die untersuchten Präparate in Folge der Schwierigkeit ihrer Darstellung nicht hinreichend vollkommen waren.

LXIX.

Ueber die Löslichkeit des Quarzes in Zuckerwasser.

Von

A. Petzholdt.

Unter dem Titel: „Ueber die Zusammensetzung der löslichen Bestandtheile, welche das Wasser der Ackererde entzieht“ haben die Herren F. Verdeil und Risler im *Agriculteur-praticien*, Nov. 1852, S. 37 ff. (im Auszuge dies. Journ. LVII, p. 112) eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher manches sehr Befremdende enthalten ist. Ohne mich jetzt auf eine weitere Kritik des ganzen Inhaltes dieser Abhandlung einzulassen, beschränke ich mich in diesem Augenblick nur auf den einen von den genannten Herren beregten Umstand, dass sich Kieselerde in Zuckerwasser lösen solle.

Es heisst nämlich mit Rücksicht auf die organische Substanz, welche im Bodenextract im Mittel zu 50 p. C. (?) enthalten gewesen sein soll, dass das Studium dieser organischen Substanz ergeben habe, dass es ein Körper sei, der alle Eigenschaften eines neutralen Körpers organischen Ursprungs besitze, ähnlich dem Zucker, Dextrin, Mannit u. s. w. Dieser organischen Substanz wird die Fähigkeit zugeschrieben, Kieselerde, kohlensauren Kalk, Eisenoxyd u. s. w. in destillirtem Wasser löslich zu machen, und endlich werden zur Bestätigung dieser Behauptung Versuche

it Zucker angestellt. Es heisst in dieser Beziehung wörtlich:
Wir zerrieben in einer Reibschaale Quarz mit ein wenig Wasser,
elches mit Zucker (Trauben- oder Rohrzucker) gesättigt war,
ıd fanden, als wir das Zuckerwasser nach dem Filtriren ab-
ımpften und den Rückstand glühten, dass sich eine beträcht-
che Menge Kieselerde aufgelöst habe. Eben so löste es koh-
nsauren und phosphorsauren Kalk. Dextrin verhielt sich wie
er Zucker. Verdeil wird der Akademie der Wissenschaften
ber die Löslichkeit der verschiedenen Mineralstoffe in Wasser,
elches mit neutralen organischen Substanzen in verschiedenen
raden gesättigt ist, eine Tabelle vorlegen u. s. w."

Ich werde jedoch im Nachstehenden zeigen, dass bei der, Seitens der genannten Herren behaupteten Löslichmachung der Kieselerde durch Zuckerwasser (denn nur darauf werde ich mich jetzt einlassen) ein Irrthum obgewaltet haben muss, da aus meinen Versuchen Nichts hervorgeht, was diese Behauptung unterstützt.

Es wurde eine concentrirte Lösung von feinster Raffinade (Rohrzucker) in destillirtem Wasser dargestellt; 50 C. C. dieser Lösung hinterliessen nach dem Eindampfen, Verkohlen und Verbrennen 0,009 Grm. Asche.

1. Versuch.

Bergkrystall (Kieselerde, welche höchst geringe Spuren von Eisenoxyd enthielt) wurde nach dem Glühen und Einwerfen in Wasser behufs leichterer Pulverung im Achatmörser zum feinsten Pulver zerrieben und hierauf mit 47 C. C. des ebenerwähnten Zuckerwassers auf einem doppelten Filter (um das mechanische Durchgehen des Pulvers durch das Papier zu verhüten) übergossen und mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat abgedampft, verkohlt und verbrannt hinterliess 0,008 Grm. Asche; der auf dem Filter gebliebene Quarz betrug 2,600 Grm.

2,600 Grm. Quarz, also genau dieselbe Menge, war zu diesem Versuche verwendet worden; jene 0,008 Grm. Asche rühren offenbar von den gebrauchten 47 C. C. Zuckerlösung her.

Dieser Versuch zeigt also, dass Kieselerde in der Gestalt geglühten, gepulverten Quarzes von Zuckerwasser nicht gelöst wird.

2. Versuch.

2,250 Quarz, wie im ersten Versuch vorbereitet, wurden mit 50 C. C. Zuckerlösung übergossen u. s. w. Nach dem Aus-

süssen ergab die Untersuchung, dass 2,249 Quarz zurückgeblieben waren, also auch hier keine Lösung, da das fehlende Milligramm als Untersuchungsfehler angesehen werden muss.

3. Versuch.

2,709 geglühte Kieselerde (aus Kieselerdehydrat dargestellt) wurden mit 43 C. C. Zuckerlösung übergossen; das Filtrat wie bei Versuch No. 1. behandelt, hinterliess 0,008 Asche; demnach kann auch hier von keiner Lösung der Kieselerde die Rede sein.

4. Versuch.

1,646 Quarz wurden in bekannter Weise in die unlösliche Modification von Kieselerdehydrat umgewandelt und in diesem Zustande mit 49 C. C. Zuckerlösung übergossen u. s. w. Das Filtrat gab 0,008 Asche, und das auf dem Filter zurückgebliebene Kieselerdehydrat lieferte nach dem Glühen 1,647 Kieselerde. Zuckerwasser blieb also auch in diesem Falle ohne Wirkung.

LXX.

Ueber die chemischen Verbindungen des Kupfers und Zinns und über die Mischungen derselben in nicht bestimmten Proportionen.

Von

Rieffel.

(Im Auszuge.)

(*Compt. rend.* Sept. 1853, p. 450.)

Es giebt wenigstens sieben bestimmte chemische Verbindungen des Kupfers mit dem Zinn, und zufolge des einfachen Gesetzes, das sie in ihrer atomistischen Zusammensetzung erkennen lassen, darf man vermuthen, dass ihre Zahl noch grösser ist, wie sich aus folgender Tabelle ergiebt:

Atomist. Zusammensetzung.		Procent. Zusammensetzung. Kupfer.	Zinn.	Farbe.
	—	—	—	
	—	—	—	Weiss, mehr oder weniger
$CuSn_n$	$CuSn_{48}$	1,11	98,89	der des Zinns ähnlich.
	$CuSn_{24}$	2,19	97,81	
	$CuSn_1$	34,98	65,02	Stahlgrau.
$SnCu_n$	$SnCu_{24}$	92,81	7,19	Goldgelb.
	$SnCu_{48}$	96,27	3,73	Morgenroth.
	$SnCu_{72}$	97,48	2,52	Gelblich-rosa.
	$SnCu_{96}$	98,10	1,90	Eigentlich rosa.

Die Verbindung zu gleichen Aequivalenten hat das Merkirdige, dass in ihr die Eigenschaften der sie bildenden Metalle st vollständig neutralisirt sind, nur die graulich-weisse Farbe innert an das Zinn und die Eigenschaft, in flüssigem Zustande chter zu sein, als im festen, an das Kupfer.

Diese Verbindung krystallisirt in grossen, äusserst charak-ristischen Lamellen, schmilzt ungefähr bei 400° C. und ist rt, ohne Zähigkeit etc.

Die in der mit $SnCu_n$ bezeichneten Gruppe enthaltenen Verndungen könnte man *Cuprüre* des Zinns (*cuprures d'étain*) nnen, denn in ihnen scheinen die Eigenschaften des Kupfers r denen des Zinns vorzuwalten, und zwar um so mehr, je össer der Kupfergehalt ist. Die Verbindung $SnCu_{24}$ schmilzt der Rothglühhitze, oder ungefähr zwischen 900—1000° C. r Schmelzpunkt der übrigen kommt dem des Kupfers mehr d mehr nahe; Krystallisation und Gefüge sind ähnlich wie bei m Kupfer; auch sind alle diese Verbindungen im flüssigen Zunde dichter als im festen; sie sind ferner äusserst zähe, zäher lbst und härter als Kupfer und zwar um so mehr, je geringer r Kupfergehalt ist. Die Dehnbarkeit steht im umgekehrten rhältniss zur Härte und scheint in $SnCu_{96}$ bedeutender zu in als in dem Kupfer selbst.

Die Verbindungen, welche der andern mit $CuSn_n$ bezeichten Gruppe angehören (*stannure de cuivre*), nähern sich in ren Eigenschaften dem Zinn; Farbe, Schmelzpunkt, das Gebrei des Zinns, Krystallisation, Weichheit, Ductilität, alle diese genschaften sind nur dem Grade nach, je nach dem Zinngelte verschieden. $CuSn_{24}$ und $CuSn_{48}$ krystallisiren beide in

Nadeln, die sich, von verschiedenen Mittelpunkten ausgehend, strahlenförmig nach allen Richtungen verbreiten. Die Nadeln der Verbindung $CuSn_{24}$ sind dicker als die der Verbindung $CuSn_{48}$, und man kann daher, wenn auch nicht behaupten, so doch vermuthen, dass sie in Folge dessen in geringerer Menge vorhanden sind, und dass ferner analoge Unterschiede zwischen den andern Verbindungen $CuSn_n$ stattfinden, in dem Maasse, als n wächst, bis man für $n = \infty$ reines Zinn erhält; und auch da würde noch eine Krystallisation in Nadeln stattfinden, allein in Folge der überaus grossen Dünne und Zartheit der letztern dürfte es äusserst schwierig zu vermeiden sein, dass sie bei dem Abgiessen des flüssig zurückgebliebenen Metalls mit hinweggerissen würden. Zu dieser Annahme berechtigt, ausser der Analogie, auch die Aehnlichkeit der Höhlungen des Zinns und aller der Verbindungen von der Form $CuSn_n$.

Alle die bestimmten Verbindungen des Kupfers und Zinns haben eine grössere Dichtigkeit, als sich aus den Dichtigkeiten der sie bildenden Metalle berechnet, wenn man annimmt, dass das Volumen der Verbindung gleich ist der Summe der Volumina der verbundenen Metalle; und dieses Resultat bestätigt sich auch, man mag die verglichenen Körper im festen oder flüssigen Zustande betrachten, für das Maximum ihrer Condensation, wo also ein Einfluss der Krystallform unmöglich ist. Man muss daher schliessen, dass bei der gegenseitigen Einwirkung des Kupfers und Zinns ein Zusammenrücken der Moleküle stattfindet.

Alle diese Verbindungen sind schwer vollkommen rein darzustellen, es ist dazu nothwendig, dass der Wärmegrad, bei welchem sie sich bilden, nicht merklich überschritten wird. Der Grund liegt darin, dass die zur Bildung der verschiedenen successiven Verbindungen erforderlichen Temperaturen einander ziemlich nahe liegen, und dass sich eine bestimmte Menge irgend einer solchen Verbindung immer bildet, sobald der dazu nöthige Wärmegrad erreicht ist, selbst wenn die vorhandenen Mengen des Kupfers und Zinns nicht in dem Verhältnisse zu einander stehen, dass sich die ganze Masse in dasselbe Produkt umwandeln könnte.

Diejenigen Legirungen des Kupfers und Zinns, in welchen die letzteren nicht nach chemischen Proportionen gemischt sind, sind einfache mechanische Gemenge zweier chemischen Verbin-

dungen, zwischen welchen sie ihrer Zusammensetzung nach stehen, wenigstens wenn sie nicht übermässig erhitzt worden sind; denn in diesem Falle enthalten sie ausserdem noch (aber immer nur eingemengt) einen Theil einer Verbindung von höherer Ordnung, je nach der Grösse des Kupfergehalts. Die Eigenschaften der Legirungen oder der Gemenge lassen sich vollständig aus denen ihrer unmittelbaren Bestandtheile ableiten; dies ist besonders bei den Gemengen von SnCu und $SnCu_{24}$ zu bemerken, die fast alle diejenigen umfassen, welche in den Künsten zur Anwendung kommen, und die bis jetzt noch unerklärten Eigenschaften besitzen, als da sind:

1. Die Eigenschaft, nach dem Glühen härter und weniger hämmerbar zu werden als nach dem Ablöschen, im Gegensatz zu dem Verhalten des Eisens.

2. Die Eigenschaft, nur im festen Zustande eine Dichtigkeit zu besitzen, die grösser ist, als das arithmetische Mittel der Dichtigkeiten der nähern Bestandtheile (SnCu und $SnCu_{24}$), und zwar ist dies nicht die Wirkung eines durch einen chemischen Vorgang bedingten Zusammenrückens der Moleküle, sondern die eines mechanischen Hindernisses, welches der Verbindung SnCu entgegentritt, wenn sich dieselbe ihrer Natur gemäss im Augenblicke des Krystallisirens in den Poren des schon viel früher fest gewordenen $SnCu_{24}$ auszudehnen strebt.

3. Die Eigenschaft, das Maximum des Wachsthums der Dichtigkeit ungefähr bei einem Zinngehalt von 35 bis 36 p. C., das Maximum der Dichtigkeit selbst aber bei einem etwas grösseren Zinngehalte zu haben; und zwar übersteigt das letztere die Dichtigkeit des Kupfers und höchst wahrscheinlich die aller Verbindungen der Form $SnCu_n$.

LXXI.
Ueber Vorkommen des krystallisirten kohlensauren Lanthanoxyds.

Von

W. P. Blake.

(Sillim. Americ. Journ. XVI, 288. No. 47.)

Das erwähnte Mineral fand sich nahe bei Bethlehem in der Grafschaft Lehigh, Pa., gleichzeitig mit den Zinkerzen des Saucon-Thals und zwar wenige Fuss unter der Oberfläche in einem Versuchsschacht, der auf eine Galmeiader in Kalkstein getrieben war. Das ungefähr 3 Zoll im Durchmesser haltende Stück zeichnete sich durch eine zarte rothe Farbe und eigenthümliche Structur aus, es war ein Aggregat dünner Platten und Schuppen von Perlmutterglanz, welche eine netzförmige durchaus krystallinische Masse bildeten. Unter dem Mikroskop erschienen die einzelnen Bruchstücke als Zusammenhäufung tafelförmiger Krystalle, deren Ecken abgestumpft waren. Sie waren einzeln durchsichtig und fast farblos, in Massen rosenroth, und brachen das Licht doppelt. Härte = 2. Spec. Gew. = 2,666 bei $15^1/_2{}^0$ C. (nach einmaliger Bestimmung). Löthrohrverhalten: in der Zange zieht es sich beträchtlich zusammen, wird weiss und undurchsichtig, beim Erkalten braun und silberglänzend. Unschmelzbar. Mit Borax in oxydirender Flamme bildet sich ein schwach blaues, beim Erkalten braun und dann amethystfarbig werdendes Glas; fast eben so in reducirender Flamme. Mit Phosphorsalz ein blaues, heiss amethystfarbiges, kalt rothes Glas, die Perle wird schwach erhitzt matt und roth. Mit Soda Andeutung von Manganreaction. Im Kolben giebt das Mineral reichlich Wasser. Es löst sich unter Aufbrausen in Salzsäure, die Lösung giebt mit Ammoniak einen dicken rothen Niederschlag, der völlig unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels ist.

Prof. J. Lawrence Smith giebt folgendes chemisches Verhalten des Minerals an:

Es verhält sich wie eine Verbindung von Lanthan, Didym, Wasser und Kohlensäure. Schwaches Erwärmen treibt Wasser aus, in stärkeren Säuren löst es sich unter heftigem Aufbrausen

und die Lösung giebt mit schwefelsaurem Kali einen körnigen Niederschlag. Die concentrirte kalte schwefelsaure Lösung setzt kleine Prismen ab, die unzweifelhaft schwefelsaures Lanthan oder dergleichen sind. Bei der Rothgluth verliert das Mineral alles Wasser und einen Theil Kohlensäure, aber es bedarf langer Hitze, ehe die letzten Spuren Kohlensäure ausgetrieben sind. Der Rückstand ist schwach braun und löst sich, nachdem er mit Salpetersäure befeuchtet und wieder geglüht war, in Wasser, welches $^{1}/_{100}$ Salpetersäure enthält. Die Anwesenheit des Didyms war nur durch die Farbe des Oxyds angedeutet.

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

Wasser	24,09
Kohlensäure	22,58
Lanthan- und Didymoxyd	54,90
	101,57

Der Ueberschuss der Analyse kommt wohl auf Rechnung eines höhern Oxyds. Einige andere mit der obigen übereinstimmende Analysen führen zu dem Resultat, dass das Mineral aus $\dot{L}a\ddot{C} + 3\dot{H}$ besteht, welches in 100 Th. verlangt:

Wasser	25,95
Kohlensäure	21,11
Lanthanoxyd	52,94*)

So ist auch die Zusammensetzung des künstlichen kohlensauren Lanthanoxyds.

Blake erhielt in seinen Versuchen folgende Zahlen:

$\dot{L}a$	54,27	54,93	54,64	
Glühverlust ($\ddot{C}$ und $\dot{H}$)		45,07	45,36	
$\ddot{C}$	19,13	—	—	19,936

Obwohl die Zusammensetzung dieses Minerals von der durch Mosander für das Mineral aus der Bastnäsgrube ermittelten sehr verschieden ist, so hält der Verf. es für einfach-kohlensaures Lanthanoxyd und schlägt dafür den Namen *Lanthanit* vor.

Dasselbe findet sich mit den Zinkerzen in silurischen Kalken, die bis zu einer grossen Tiefe zersetzt sind und das Erz mit Eisenoxyd und Braunstein gemischt hinterlassen haben.

*) Der Verf. hat nicht angegeben, wie hoch er das Atomgewicht des Lanthans genommen. Anm. d. Red.

LXXII.
Beiträge zur Mineralogie.

Von
F. A. Genth.

(Silliman. Amer. Journ. Vol. XVI. p. 167. No. 47.)

(Fortsetzung von LX. 272.)

5. *Owenit*, ein neues Mineral aus den metamorphischen Gesteinen auf beiden Seiten des Potomacflusses nahe bei Harpers-Forth, findet sich mit Quarz und bisweilen mit Eindrücken von kohlensaurer Magnesia. Es ist ein dichtes Aggregat kleiner Schuppen mit deutlicher Spaltbarkeit nach einer Richtung. Härte = 2,5; spec. Gew. = 3.197 bei 20° C. Olivengrün, perlmutterglänzend, Strich blassgrün, sehr zähe. Bruch halbmuschelartig, Geruch thonig. Schmilzt leicht vor dem Löthrohr und giebt eisenschwarzes magnetisches Kügelchen, mit Borax Eisenreaction und mit Soda Spuren von Manganreaction. Im Kolben giebt es Wasser, in Salzsäure löst es sich leicht auf unter Gelatinirung der Kieselsäure.

Herr Peter Keyser erhielt bei der quantitativen Analyse folgende procentige Zusammensetzung:

			Mittel.	Sauerstoff.	
$\dddot{Si}$	23,10	23,32	23,21	12,05	
$\overline{\ddot{Fe}}$	13,90	13,88	13,89	4,16	11,45
$\overline{\ddot{Al}}$	15,53	15,64	15,59	7,29	
$\dot{Fe}$	34,58	34,58	34,58	7,68	
$\dot{Mn}$	Spur	—	—	—	
$\dot{Mg}$	1,16	1,37	1,26	0,49	8,39
$\dot{Ca}$	0,29	0,43	0,36	0,10	
$\dot{Na}$	0,41	0,41	0,41	0,11	
$\dot{K}$	0,08	0,08	0,08	0,01	
$\dot{H}$	10,84	10,35	10,59	9,42	

erhält $\dot{R} : \overline{\ddot{R}} : \dddot{Si} : \dot{H}$ Formel: $2\dot{R}_3\dddot{Si} + 3\overline{\ddot{R}}\dddot{Si} + 6\dot{H}$

1 : 1,5 : 1,5 : 1

Die salzsaure Lösung des Minerals wurde mit Ammoniak fällt und der Niederschlag in Essigsäure wieder gelöst und so ige wiederholt im Wasserbade abgedampft und mit Wasser feuchtet, bis alles essigsaure Eisenoxyd und Thonerde zer- tzt waren; die Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde schah in gewöhnlicher Weise durch Kali, die Ausscheidung der ionerde durch Schwefelammonium. Die Ausscheidung der agnesia wurde durch Quecksilberoxyd bewirkt und ihre Be- immung als phosphorsaures Doppelsalz.

Mit Owenit kommen unter andern Mineralien gleichzeitig ich *Aphrosiderit* (nach Sandberger $3\dot{R}_3\ddot{Si}+3\dddot{Al}\ddot{Si}+6\dot{H}$) nd *Thuringit* (nach Rammelsberg $3\dot{R}_3\ddot{Si}+2\dddot{Fe}\ddot{Si}+9\dot{H}$) vor, e also in naher Beziehung zum Owenit stehen. Den Namen it letzterer nach Dr. David Dale Owen erhalten.

6. Kämmererit-Nickelsmaragd. Gegen die Kritik Garrett's ι. dies. Journ. LIX, p. 361) über seine Analyse des Rhodo- hyllits verwahrt sich der Verf., da er sich bewusst sei, ein eines Mineral analysirt zu haben und Garrett's einzige Analyse ein volles Gegengewicht habe, weil er die Einzelheiten der- elben nicht mittheilt. Er bleibt also dabei, dass Kämmererit nd Rhodophyllit identisch seien.

In Bezug auf Garrett's Nickelsmaragd (s. d. Journ. LIX, ι. 362) bemerkt der Verf., dass er dieses Mineral schon 1851 inter dem Namen *Nickelgymnit* beschrieben habe, welcher eine Gymnitvarietät ist, in der Magnesia durch Nickeloxydul vertreten ind wenn sie rein, keine Spur Kohlensäure enthalten ist.

Hermann's *Pennin* ist ein Gemenge von Kämmererit, Dolomit, Nickelgymnit u. a.

LXXIII.

Ueber die Zusammensetzung des Wernerits und seiner Zersetzungsprodukte.

Von

Gerh. vom Rath.

(Pogg. Ann. XC, pag. 82.)

Um die noch zweifelhafte Zusammensetzung des Wernerits zu erforschen, wählte der Verf. frisches und unversehrtes Material und zum Studium der Zersetzungsprodukte (Verwitterung) desselben die Pseudomorphosen von Glimmer, Epidot und andern Mineralien nach Wernerit. Die Analysen wurden theils durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, theils durch Flussspathsäure ausgeführt. Die Thonerde löste der Verf. nach dem Glühen in siedender Schwefelsäure, um sie von Kieselsäure, die ihr anhängt, zu befreien, und der Kalk enthielt oft geringe Mengen Thonerde, von denen er ebenfalls geschieden werden muss. Thonerde wurde vom Eisenoxyd durch Kali geschieden, nachdem zuvor das Eisenoxyd durch schwefligsaures Natron reducirt war, und dann durch Schwefelwasserstoffammoniak niedergeschlagen, dennoch enthält sie nach mehrstündigem Waschen noch Spuren von Kali. Das Natron ist aus dem Verlust bestimmt.

Die Analysen umfassen Mejonit und verschiedene Varietäten von Skapolith und Wernerit.

Der *Mejonit* war aus Drusen in Blöcken körnigen Kalksteins am Monte-Somma, die Krystalle wurden sorgfältig von beigemischtem Anorthit ausgesucht und hatten ein spec. Gew. von 2,734—2,737, wurden durch Salzsäure völlig zersetzt, aber die Kieselsäure schied sich dabei als Pulver ab.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

		Sauerstoff.
$\dddot{Si}$	42,55	22,11
$\ddot{Al}$	30,89	14,56
$\ddot{Fe}$	0,41	
$\dot{Ca}$	21,41	6,90
$\dot{Mg}$	0,83	
$\dot{K}$	0,93	
$\dot{Na}$	1,25	
Glühverlust	0,19	

Formel:

$$\dot{Ca}_3 \dddot{Si} + 2\ddot{Al}\dddot{Si}.$$

Skapolith.

A. Blauer Skap. von Malsjö in Wermeland. Derb, bläulich-weiss-violblau. Härte unter Feldspath. Spec. Gew. = 2,763. Giebt Wasser im Kolben, wird farblos vor dem Löthrohr, schmilzt unter Schäumen, wird von Chlorwasserstoffsäure angegriffen, aber nicht völlig zersetzt. Kommt mit schwärzlich-grünem Glimmer und grünem Salit vor.

B. Weisser Skap. von Malsjö. Derb, spaltbar nach den Flächen eines quadratischen Prismas, perlmutterglänzend. Härte = Feldspath. Spec. Gew. 2,658. Verhält sich wie der vorige vor dem Löthrohr. Kommt mit Salit und grüner Hornblende vor.

C. Glaukolith vom Baikalsee. Derb, dunkel-bläulich-weiss mit Stich ins Rothe, verliert vor dem Löthrohr die Farbe und schmilzt unter Aufschäumen. Härte zwischen Feldspath und Apatit. Spec. Gewicht 2,666. Wird von Salzsäure nur wenig angegriffen. Findet sich von Glimmer begleitet.

D. Derber Skap. von Arendal. Licht-grünlich, Stich ins Gelbe. Spaltbar nach den Flächen des quadratischen Prismas. Vor dem Löthrohr wie der vorige. Zeigt Reaction von Flusssäure. Härte kaum unter Feldspath. Spec. Gew. 2,751.

E. Nuttalit von Bolton (Massachusets). Graulich-schwarze quadratische Prismen. Härte wie beim vorigen. Spec. Gewicht 2,748. Schmilzt an den Kanten. Perlmutter-Fettglanz.

F. Nuttalit von Bolton, von Herrn Kranz bezogen. Dem vorigen ähnlich. Spec. Gew. 2,788.

G. Prismatischer Skap. von Arendal. In Kalkspath eingewachsene, gelblich-weisse quadratische Prismen mit rauher glanzloser Oberfläche. Spec. Gew. = 3,697. Härte unter Feldspath. Schmilzt leicht und schäumt. Auf und in diesen Krystallen zeigten sich grüne Epidotmassen.

Die Zusammensetzung der angeführten Varietäten Skapolith war in 100 Th. folgende:

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
$\dddot{Si}$	47,24	49,36	46,01	45,05	45,57	44,40	46,82
$\dddot{\bar{A}l}$	24,69	25,33	26,72	25,31	23,65	25,52	26,12
$\dddot{\bar{F}e}$	Spur	Spur	1,49	2,02	3,38	3,79	1,39
$\dot{C}a$	16,84	12,47	15,68	17,30	20,81	20,18	17,23
$\dot{M}g$	2,18	1,05	0,46	0,30	1,23	1,01	0,26
$\dot{K}$	0,85	1,51	0,56	1,55	0,63	0,51	0,97
$\dot{N}a$	3,55	5,81	4,57	6,45	2,46	2,09	6,88
$\dot{H}$	1,72	2,47	0,47	1,24	0,78	1,24	0,33
$\dot{C}a\ddot{C}$	—	1,35	1,68	99,22	98,51	98,74	100
	97,06	99,35	97,64				

Sauerstoffverhältniss von $\dot{R} : \dddot{\bar{R}} : \dddot{Si}$
in A = 1,09 : 1,86 : 4. B = 0,89 : 1,85 : 4. C = 0,98 : 2,16 : 4. D = 1,19 : 2,12 : 4. E = 1,20 : 2,03 : 4.
F = 1,17 : 2,26 : 4. G = 1,13 : 2,07 : 4;
nahezu 1 : 2 : 4. Formel $\dot{R}_3 \dddot{Si} + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$.

Wernerit.

A. Wernerit von Gouverneur (Staat N.-York). Schöne quadratische Prismen, farblos bis milchweiss. Spec. Gew. 2,633. Giebt Wasser im Kolben. Schmilzt vor dem Löthrohr. Härte = Feldspath. Wird von Chlorwasserstoffsäure nur wenig angegriffen. Deutlich spaltbar.

B. Wernerit von Pargas in Finnland. Prismen mit matten Flächen und abgerundeten Kanten und Ecken, deutlich spaltbar. Grünlich bis grünlich-gelb. Giebt im Kolben Wasser. Schmilzt zu blasigem Glas. Spec. Gew. 2,654. Härte etwas unter Feldspath. Wird von Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt.

	A.	Sauerstoffverhältn.		B.	Sauerstoffverhältn.
$\dddot{Si}$	52,25	5	5	45,46	4
$\dddot{\bar{Al}}$	23,97	2,06	2	30,96	2,48
$\dddot{\bar{Fe}}$	Spur			Spur	
$\dot{Ca}$	9,86			17,22	
$\dot{Mg}$	0,78	1,03	1	—	0,97
$\dot{K}$	1,73			1,31	
$\dot{Na}$	8,70			2,29	
$\dot{H}$	1,20			1,29	
	98,49			98,53	

Die einfachste Formel für den Wernerit von Gouverneur ist emnach $3\dot{R}\dddot{Si}+2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$ und die für den Wernerit von Pargas $\dot{R}_2\dddot{Si}+5\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$. Beide würden also neue Species sein und die 'ormel $\dot{R}_3\dddot{Si}+3\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$, welche Rammelsberg den Werneriten utheilt, scheint ihnen überhaupt nicht zuzukommen.

LXXIV.
Notizen.

1) Neue Methode, den Harnstoff zu bestimmen.

Das Verfahren, den Kohlenstoff des Harnstoffs in Kohlenäure zu verwandeln und diese dem Gewicht nach zu bestimmen, at John W. Draper (Philos. Magaz. Oct. 1853, Vol. VI, . 290 No. 39,) in folgender Art modificirt. Der vom Schleim efreite Urin wird mit starker rauchender Salpetersäure in einer asentwickelungsflasche portionsweise versetzt und die entwickeln Gase entweichen durch zwei Woolf'sche Flaschen, in elchen sich Barytwasser befindet, in einen Aspirator, den man rtdauernd langsam saugen lässt. Durch den Trichter der Gastwickelungsflasche tritt Blase für Blase Luft ein und am Ende ›r Operation lässt man noch ungefähr 150 C. C. Luft durchhen, um alle Kohlensäure völlig zu entfernen.

Der gefällte kohlensaure Baryt wird auf ein Filter im Wasrbadtrichter geworfen, theils um die Luft abzuhalten von der

Barytlösung, welche im fortwährenden Dampfen begriffen ist, theils um ein schnelles Filtriren der andern gelösten Barytsalze zu bewerkstelligen.

Von dem erhaltenen Gewicht des kohlensauren Baryts zieht man die Kohlensäure ab, welche 1000 C. C. Luft (so viel ging ungefähr durch den Apparat) enthalten, und dafür nimmt der Verf. $^1/_{2000}$ des Volums der Luft an.

---

2) *Ueber das häufige Vorkommen des Indigos im menschlichen Urin.*

Von A. Hill Hassall.

(Chem. Gaz. Oct. 1853. p. 355, No. 262.)

Vor drei oder vier Jahren bemerkte der Verf. bei mikroskopischer Untersuchung des Urins häufig tief blaue Theilchen, die er aber nicht näher untersuchte. Im Juni 1852 überliess er eine Probe Harn der Luft und bemerkte nach 4—5 Tagen die Bildung eines schieferfarbigen Häutchens, welches nach und nach tief blau, hier und da rostroth wurde. Dabei trübte und verdickte sich der Urin, wurde dunkelbraun, grünlich, bläulich-grün und endlich gelblich-grün; ein beträchtlicher Bodensatz bildete sich von brauner, hie und da blauer Substanz, mit Geruch nach Valeriana. Unter dem Mikroskop bestand das Häutchen aus Vibrionen, unzähligen Thierchen und Krystallen von Tripelphosphat, untermischt mit vielen Bruchstücken und Körnchen von dunkel- und hellblauer Farbe. Von demselben Kranken untersuchte der Verf. nachher eine Menge anderer Urinproben und fand dieselbe Erscheinung, aber nach und nach verminderte sich der blau färbende und der braune Extractivstoff und verschwand zuletzt ganz.

Der Urin der zweiten Probe war dunkel grünlich-braun und schied beim Stehen an der Luft nach einiger Zeit bläulich-grüne Flocken aus, während die Flüssigkeit sich dunkel-weinroth färbte. Wurde die Flasche verkorkt und 10 Tage stehen gelassen, so hatten sich die Flocken wieder gelöst, sie bildeten sich aber bei Zutritt der Luft wieder. Mit Wasser und Salzsäure gewaschen,

stellten sie nach dem Trocknen ein schön blaues Pulver mit allen Eigenschaften des Indigo dar.

Der abfiltrirte Urin gab beim freiwilligen Verdunsten noch etwas mehr Indigo und ausserdem eine ziemliche Menge einer braunen deliquescirenden Substanz, die Alkohol tief braunroth und Wasser dunkel bräunlich-grün färbte. Die alkoholische Lösung enthielt keinen Gallenfarbstoff, sondern eine hämatinähnliche Substanz; die wässrige Lösung lieferte beim Verdunsten noch etwas Indigo.

Von zwei Proben des trocknen braunen, mit Phosphaten und Vibrionen, Schleim und Epithelium gemischten Pulvers gab die eine mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelkraune, die andere eine schmutzig blaue Lösung, erstere gab mit Wasser einen braunen, letztere einen schmutzig grünen Niederschlag. Sonst verhielten sie sich wie Indigo, namentlich reducirten sie sich durch Kalk und Zucker. Die braune Farbe der einen schwefelsauren Lösung schreibt der Verf. der Einwirkung der Schwefelsäure auf die reichlich anwesende organische Substanz zu.

Nach der Zeit hat der Verf. noch zahlreiche Proben Harns untersucht und in vielen nicht unbeträchtliche Mengen, in andern nur Andeutungen von Indigo gefunden.

Dass das Cyanurin Braconnot's (welches nach Heller aus Uroglaucin und Urrhodin besteht) in sehr naher Beziehung zum Indigo steht, wenn es nicht identisch mit ihm ist, geht aus den Eigenschaften desselben hervor, und die Braunfärbung desselben durch Schwefelsäure findet dieselbe Erklärung wie oben.

Die Entstehung des Indigos scheint der Verf. aus einer Umänderung des Hämatins abzuleiten, wenigstens in den meisten Fällen, bisweilen soll es auch durch Modification des Urinpigments entstehen, welches selbst wiederum eine Modification des Hämatins sei.

Zu diesen Beobachtungen ist noch Folgendes hinzuzufügen. Die Urine, in denen der gefärbte Indigo in grösster Menge vorkommt, sind gewöhnlich blass-strohgelb, werden leicht trübe und alkalisch und haben ein niedriges spec. Gewicht. Doch finden sich auch geringe Quantitäten Indigos im Harne von entgegen gesetzten Eigenschaften, aber meistens nicht als blaues Pigment. Der gefärbte Indigo kommt nie in gesundem Urin vor und ist

immer ein sicheres Zeichen von Krankheit eines Organs, er findet sich namentlich bei Bright'scher Krankheit und in Krankheiten der Respirationswerkzeuge.

---

3) *Voluminometrische Bestimmung der Schwefel- und Salzsäure.*

Nach Levol (Chem. Gaz. No. 263, p. 378 aus *Bullet. de la Societ. d'Encourag.* April 1853) lässt sich selbst bei Anwesenheit von grossen Mengen die nach Gay-Lassac's Methode bewirkte Ausfällung des Chlors mittelst titrirter Silberlösung leicht als vollendet erkennen, wenn man der zu prüfenden Lösung (die natürlich neutral sein muss) ungefähr $^1/_{10}$ ihres Volums an gesättigter Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons hinzusetzt. Sobald alles Chlor vom Silber gefällt ist, bildet sich beim Zusatz des ersten Tropfens der Silberlösung ein gelber Niederschlag, der beim Schütteln nicht wieder verschwindet.

Aehnlich kann man durch Farbenwechsel die erfolgte Ausfällung der Schwefelsäure mittelst Bleisalzes bemerkbar machen, wenn zu der neutralen Lösung ungefähr 10 p. C. Jodkaliumlösung hinzugefügt werden. So lange die Schwefelsäure noch nicht ausgefällt ist, ist der Niederschlag weiss, später entsteht ein gelber, der beim Umschütteln nicht wieder verschwindet.

Die Flüssigkeit für Bestimmung des Chlors enthält in 1 Cub.-Cent. 0,03054 Grm. Silber = 0,01 Chlor = 1 Grm. in 100 C. C.

Die Flüssigkeit für Bestimmung der Schwefelsäure enthält in 1 C. C. 0,04133 Grm. salpetersaures Bleioxyd = 0,01 Grm. wasserfreier Schwefelsäure = 1 Grm. in 100 C. C.

Mit ihnen erhält man eine Genauigkeit bis auf 0,5 – 0,25 p. C. und ist mit der Bestimmung in wenigen Minuten fertig.

LXXV.
Untersuchungen über die Arsenäthyle.

Von

Dr. *H. Landolt*,
Assistent am chem. Laboratorium in Breslau.

Das Kakodyl C_4H_6As lässt sich wie bekannt als eine Verindung von 1 At. Arsenik mit 2 At. Methyl betrachten; es war aber von Interesse, zu erfahren, ob nicht eine entsprechende ethylverbindung, und zwar unmittelbar durch Vereinigung von rsenik mit Aethyl erhalten werden könne. Die Untersuchung at nicht nur diese Voraussetzung bestätigt, sondern ausserdem och 2 andere Radikale, welche dem Stibäthyl $SbAe_4$ und Stibethylium $SbMe_4$ correspondiren, kennen gelehrt. Es sind demach die neuen Verbindungen folgende:

1) $As(C_4H_5)_2$ = Arsenbiäthyl,
2) $As(C_4H_5)_3$ = Arsentriäthyl,
3) $As(C_4H_5)_4$ = Arsenäthylium.

Die vorliegende Abhandlung hat nur den Zweck, die angebenen 3 Radikale festzustellen, und dieselben in Beziehung uf ihre Verbindung und Verhältnisse zu charakterisiren. Eine llständige Uebersicht über die Verbindungen der Arsenäthyle erde ich erst später, wenn die Untersuchung weiter vorgeritten sein wird, geben können.

Das Material zur Darstellung der Arsenäthyle ist Jodäthyl ıd Arseniknatrium. Das erstere wird auf die bekannte Weise halten, indem man Jod in Weingeist löst, die Lösung in einem olben mit etwas Phosphor bis zum Schmelzen desselben erärmt, und hierauf so lange schüttelt, bis die Flüssigkeit entrbt ist. Dieselbe wird nun in einen andern Kolben abgegossen,

eine neue Portion Jod darin gelöst, und wieder auf den Phosphor zurückgebracht. Man wiederholt dies so lange, bis die Flüssigkeit stark raucht, wozu doppelt so viel Jod nöthig ist, als man Weingeist dem Gewichte nach angewendet hat. Die ganze Operation muss schnell von statten gehen; in einer Stunde kann man leicht 1 bis $1^{1}/_{2}$ Pfund Jod in die Verbindung überführen. Wird die Flüssigkeit dabei zu heiss, so kühlt man den Kolben durch kaltes Wasser ab. Nach beendigter Einwirkung lässt man das Ganze 12 Stunden stehen, wobei sich das Jodäthyl schon grösstentheils abscheidet, und destillirt dann dasselbe aus dem nämlichen Kolben auf dem Wasserbade ab. Das erhaltene Jodäthyl enthält gewöhnlich eine kleine Menge phosphorige Säure, es nimmt daher noch etwas Jod auf und entfärbt sich damit; ist es vollkommen gesättigt, so wird es mit Wasser geschüttelt, damit destillirt und das Destillat über Chlorcalcium rectificirt. Man erhält hierbei dem Gewichte nach eben so viel Jodäthyl, als Jod angewandt wurde, ein Theil Jod geht immer durch Bildung von Jodwasserstoffsäure und Verflüchtigung von Jodäthyl während der Operation verloren. Zu einer Darstellung wurden gewöhnlich 1 bis $1^{1}/_{2}$ Pfund Jod in Arbeit genommen.

Was das Arseniknatrium betrifft, so kann dieses nur auf directem Wege erhalten werden; eine Menge Versuche, dasselbe auf andere Weise darzustellen, gaben sämmtlich unbefriedigende Resultate. Vollkommen reines metallisches Arsenik wird fein zerrieben, wobei das Stäuben durch Benetzung mit Weingeist verhindert werden kann. Das trockne Pulver bringt man in einen Porcellantiegel, welcher mit einem Deckel verschlossen wird, und setzt das Ganze in einen grösseren ebenfalls gut verschliessbaren hessischen Tiegel. Dieser wird nun in einem sehr gut ziehenden Ofen schwach erhitzt; sobald sich Arsenikdämpfe zeigen, nimmt man die Kohlen ganz weg, öffnet die beiden Tiegel, und wirft einige erbsengrosse Stücke Natrium auf das Arsenik, wo dann die Verbindung sogleich unter starker Feuererscheinung von statten geht. Ist dieselbe beendigt, so bringt man aufs Neue Natrium hinzu, rührt mit einem eisernen Stabe um, und setzt dies so lange fort, bis die Masse anfängt flüssig zu werden. Hierzu ist auf 1 Theil Arsenik ungefähr 1 Theil Natrium nothwendig. Die Einwirkung ist oft so heftig, dass einzelne Theile der Legirung brennend herumgeworfen werden;

man muss daher die Tiegel gleich nach dem Eintragen des Natriums zu bedecken suchen; auch ist es sehr vortheilhaft, die Natriumstücke sammt dem anhängenden Steinöl, in welchem sie aufbewahrt wurden, anzuwenden und sie nicht vorher abzutrocknen; das Steinöl entzündet sich und hält die Luft ziemlich vollständig ab. Man muss überhaupt den Zutritt der Luft sehr zu vermeiden suchen, und die ganze Operation möglichst schnell ausführen, indem sonst leicht ein bedeutender Theil der Legirung unter Verbreitung eines dicken Rauchs von arseniger Säure verbrennt. Nach beendigter Einwirkung lässt man die Masse langsam erkalten, zerschlägt hierauf den Tiegel und bringt die Legirung stückweise in gut verschliessbare Flaschen, die man noch mit Quarzsand vollfüllt, auf welche Weise sich das Arseniknatrium ziemlich lange hält. Dasselbe besitzt auf den frischen Bruchflächen ein krystallinisches Gefüge und eine silberweisse Farbe, an der Luft oxydirt es sich aber sehr bald und wird grau. Oft ist ein Theil der Masse ganz amorph und zeigt eine lebergraue Farbe; solche Stücke sind indess in ihren übrigen Eigenschaften der metallglänzenden Legirung ganz gleich und daher ebenfalls zu gebrauchen. Das Arseniknatrium ist spröde und lässt sich leicht pulvern. Bringt man dasselbe mit Wasser zusammen, so entwickelt es lebhaft Arsenikwasserstoffgas; auch schon in feuchter Luft findet dies statt, es erfordert daher eine vorsichtige Behandlung. Was die Zusammensetzung des Arseniknatriums betrifft, so sollen darüber später Angaben folgen; auf synthetischem Wege kann dieselbe nicht bestimmt werden, weil, wenn auch die Bestandtheile vorher gewogen wurden, doch oft nicht alles Arsenik in die Legirung eingeht oder ein Theil des Natriums, ohne sich zu verbinden, verbrennt. Ueber den Einfluss, welchen die Zusammensetzung des Arseniknatriums auf diejenige der Arsenäthyle hat, kann ich daher noch nichts Bestimmtes mittheilen.

In Beziehung auf die Analyse der folgenden arsenikhaltigen organischen Verbindungen bemerke ich im Allgemeinen, dass die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs auf die gewöhnliche Weise durch Verbrennung mit Kupferoxyd, welchem etwas chlorsaures Kali beigemischt war, vorgenommen wurde. Dieselbe ging bei den meisten Substanzen ohne besondere Hindernisse von statten; kleine Explosionen, welche zuweilen im

Innern der Verbrennungsröhre eintraten, waren ohne Einfluss. In den vorderen Theil der Röhre wurden stets Kupferspähne gebracht, um den überschüssigen Sauerstoff, so wie bei der Verbrennung der Jodverbindungen das Jod zurückzuhalten.

Sehr bedeutende Schwierigkeiten bot die Arsenikbestimmung dar. Concentrirte Salpetersäure oxydirt die Verbindungen nur sehr unvollständig, so dass man auf diesem Wege zu gar keinem Ziele gelangt. Es wurde die erstere sodann auf die Weise ausgeführt, dass man die Substanz mit reinem Zinkoxyd ganz wie bei einer Elementaranalyse verbrannte; dabei wurde der vordere Theil der langen Verbrennungsröhre, welcher zur Regulirung der Operation ein mit Wasser gefüllter Kugelapparat vorgeschaltet war, einige Zoll aus dem Ofen hervorstehen gelassen. Nach beendigter Verbrennung behandelte man den Inhalt der Röhre mit verdünnter Salzsäure, worin sich das Zinkoxyd auflöste und metallisches Arsenik nebst Kohle zurückblieb. Durch Erwärmen mit Königswasser wurde dieses Arsenik sowohl, wie dasjenige, welches sich an die Wandungen der Verbrennungsröhre als Metallspiegel angelegt hatte, aufgelöst, die gesammten Lösungen vereinigt, und daraus das Arsenik durch Schwefelwasserstoff gefällt. In dem auf einem gewogenen Filter gesammelten Schwefelarsenik konnte sodann auf die gewöhnliche Weise der Schwefel bestimmt, oder das Arsenik als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden. Nach dieser Methode wurden eine Menge Arsenikbestimmungen ausgeführt, welche indess trotz aller Sorgfalt doch bisweilen bedeutende Differenzen gaben. Der Grund lag hauptsächlich darin, dass aus der gemeinschaftlichen Lösung von Zink und Arsenik, in welcher das letztere gegen das Zink in sehr geringer Menge vorhanden war, beim Hineinleiten von Schwefelwasserstoff neben Schwefelarsenik auch etwas Schwefelzink gefällt wurde, die Arsenikbestimmungen fielen daher meist zu hoch aus.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, das Arsenik auf andere Weise zu bestimmen, blieb ich endlich bei der Methode stehen, welche Löwig und Schweizer angewandt hatten, um die Menge des Antimons im Stibäthyl zu finden. Die Verbindung wurde in den hintern Theil einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre gebracht, dieselbe ganz mit reinem Quarzsand vollgefüllt, und sodann wie bei einer Elementaranalyse die Dämpfe

der Verbindung über den im vorderen Theile der Röhre vorher glühend gemachten Quarzsand geleitet. Die Zersetzung ging immer vollständig von statten, und das Arsenik schied sich als glänzender Metallspiegel aus. Die Stücke der Röhre, an welche sich derselbe angelegt hatte, so wie der Quarzsand wurden hierauf mit Königswasser behandelt, was in einem passenden Apparat geschah, in welchem eine Verflüchtigung von Chlorarsenik nicht stattfinden konnte, und endlich aus der Lösung das Arsenik als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Diese Methode, welche ich erst in letzter Zeit anwandte, giebt die besten Resultate, und ich werde sie bei den Arsenikbestimmungen, welche ich für einige der folgenden Verbindungen in einer spätern Abhandlung noch nachzuliefern habe, anwenden.

Die Jodbestimmungen der nur in Alkohol löslichen Jodverbindungen wurden mit salpetersaurem Silberoxyd, welches zuerst in wenig Wasser gelöst, mit Salpetersäure schwach angesäuert und hierauf mit viel Weingeist versetzt worden war, ausgeführt. Das Aussüssen des Jodsilbers geschah zuerst mit Wasser und hierauf mit Weingeist. Auch durch Palladiumlösung wurde das Jod mehrmals gefällt.

Darstellung der Arsenäthyle.

Bei der Darstellung der Arsenäthyle wurden zwei verschiedene Methoden in Anwendung gebracht. Man brachte Arseniknatrium mit Quarzsand gemischt in kleine Kolben, setzte Jodäthyl zu und unterwarf nun nach beendigter Einwirkung entweder die Masse einer trocknen Destillation, auf dieselbe Art, wie dies bei der Darstellung des Stibäthyls und Stibmethyls geschah, oder man extrahirte den Inhalt der Kolben mit Aether, wodurch die gebildeten organischen Arsenikverbindungen aufgelöst wurden. Diese letztere Methode ist zuerst von Löwig bei der Darstellung der Stannäthyle angewandt worden. In Folgendem sind diese beiden Methoden und die Produkte, welche dabei erhalten werden, ausführlicher angegeben.

Erste Methode.

Man hält sich eine Anzahl kleine, etwa 3 Unzen fassende Kolben, deren Hals möglichst kurz sein muss, in Bereitschaft. Dieselben werden etwas über $^2/_3$ mit einer Mischung von fein

gepulvertem Arseniknatrium und Quarzsand gefüllt, und hierauf gut verkorkt. Das Stossen der Legirung ist mit Unannehmlichkeiten verbunden, indem dieselbe an der Luft sehr bald Arsenikwasserstoffgas in bedeutender Menge entwickelt; man muss daher das Pulvern möglichst schnell auszuführen suchen. Für sich allein kann das Arseniknatrium nicht gestossen werden, indem sehr bald eine Entzündung eintritt, setzt man aber gleich von Anfang an etwas Sand zu, so findet dies nie statt, auf 1 Theil der Legirung nimmt man 4 bis 5 Theile feinen Quarzsand. Ist ein Kolben gefüllt, so giesst man in denselben so viel Jodäthyl als nöthig ist, um die Masse gehörig zu durchfeuchten, und verbindet denselben sodann mit der Destillationsröhre des von Löwig und Schweizer zur Darstellung des Stibäthyls angegebenen Apparates, welcher vorher vollständig mit Kohlensäure gefüllt werden muss.*) In den Glascylinder desselben werden zwei Fläschchen gestellt, und in eins derselben das untere Ende der Destillationsröhre eingesenkt. Die Masse in den Kolben erwärmt sich so stark, dass ein grosser Theil des Jodäthyls sogleich abdestillirt; ist die Einwirkung vorüber, so nimmt man den Kolben ab, giesst nochmals Jodäthyl zu, und wiederholt dies so oft, als noch eine Einwirkung stattfindet. Es darf dieses Nachgiessen nicht unterlassen werden, denn wenn auch gleich das erste Mal ein grosser Ueberschuss von Jodäthyl zugesetzt wird, so findet man doch nach beendigter Einwirkung noch sehr viel unzersetztes Arseniknatrium, und die Ausbeute an Arsenäthyl ist nur gering. Den letzten Rest von Jodäthyl treibt man durch gelindes Erhitzen des Kolbens weg. Bei stärkerem Erhitzen destillirt Arsenäthyl, dann hebt man den Deckel des Glascylinders sammt den Röhren etwas empor, und dreht den letzteren, bis die Destillationsröhre über das zweite Fläschchen

*) Zur Füllung des Apparates mit Kohlensäure ist eine den Platinzündmaschinen ähnliche Vorrichtung, wie sie Mohr in seinem Lehrb. der pharmaceutischen Technik, I. Aufl. S. 192, angegeben hat, sehr bequem. Dieselbe muss in einer solchen Grösse angefertigt sein, dass dadurch während mehrerer Stunden ein constanter Strom von Kohlensäure erlangt wird. Das Gas lässt man zuerst durch eine kleine mit Wasser gefüllte Waschflasche, an welcher sich die Stärke des Stroms leicht beobachten und darnach reguliren lässt, gehen, und hierauf durch eine lange Chlorcalciumröhre.

zu stehen kommt, in welches sie hinuntergesenkt wird. Der Zeitpunkt, bei welchem die Fläschchen gewechselt werden müssen, ist leicht zu finden; sobald Arsenäthyl kommt, wird die Destillationsröhre kalt und die Tropfen bilden sich schon im Anfange derselben, während dieser Theil beim Ueberdestilliren des Jodäthyls ganz trocken erscheint und heiss anzufühlen ist. Nach und nach erwärmt man beinahe bis zur Glühhitze; geht nichts mehr über, so nimmt man den Kolben weg und bringt einen neuen an seine Stelle. Es wurden gewöhnlich bei jeder Darstellung 12 bis 15 Kolben verarbeitet, dazu war 1 Pfund Jodäthyl nothwendig, wovon die Hälfte unverändert wieder erhalten wurde; die Ausbeute von Arsenäthyl betrug 2 Unzen. Nach beendigter Operation hat man im ersten Fläschchen Jodäthyl, gemengt mit etwas Arsenäthyl, im zweiten dagegen eine beinahe farblose, manchmal jedoch mit einer rothen Substanz vermengte Flüssigkeit. Dieselbe ist schwerer als Wasser, und besitzt einen unerträglichen, die Augen stark zu Thränen reizenden Geruch; an der Luft raucht sie Anfangs sehr stark und entzündet sich dann unter Verbreitung von Dämpfen von arseniger Säure; am leichtesten findet die Entzündung statt, wenn ein Streifen Filtrirpapier damit benetzt wird. Dieses rohe Produkt ist ein Gemenge von Arsenbiäthyl und Arsentriäthyl.

0,437 Grm. Substanz gaben bei der Elementaranalyse:

0,615 Grm.	Kohlensäure	=	38,38 p. C.	Kohlenstoff.
0,334 „	Wasser	=	8,48 „	Wasserstoff.

Da das Arsentriäthyl leichter flüchtig ist als das Arsenbiäthyl, so kann man sich am leichtesten der fractionirten Destillation bedienen, um die beiden Radikale von einander zu trennen. Das rohe Produkt füllt man in einer Atmosphäre von Kohlensäure in einen kleinen Kolben um, und verbindet denselben mit der Destillationsröhre des oben angegebenen Apparates; in das grosse Glasgefäss werden mehrere Fläschchen gestellt, welche man durch Drehen desselben der Reihe nach unter die Mündung der Destillationsröhre bringt. Der Kolben muss mit einem Thermometer, welcher bis auf 250° reicht, versehen sein. Man erhitzt denselben mittelst eines kleinen Sandbades, und lässt während der Destillation fortwährend einen starken Strom von Kohlensäure durch den Apparat gehen.

Zu einer solchen fractionirten Destillation wurden 2 Un rohes Produkt verwandt, und dabei das Uebergehende in 5 P tionen aufgefangen.

Die I. Portion, welche zwischen 60° und 138° übergi enthielt noch Jodäthyl; sie erstarrte nach einiger Zeit zu jo haltigen Krystallen.

Die II. Portion, welche bei 140° aufgefangen wurde, w ebenfalls noch etwas jodhaltig.

1) 0,2215 Grm. Substanz gaben:
0,349 Grm. Kohlensäure = 42,91 p. C. Kohlenstoff.
0,192 „ Wasser = 9,63 „ Wasserstoff

2) 0,4343 Grm. Substanz gaben:
0,677 Kohlensäure = 42,51 Kohlenstoff.
0,386 Wasser = 9,87 Wasserstoff.

III. Portion. Siedepunkt 140°—150°.

1) 0,3525 Substanz gaben:
0,5585 Kohlensäure = 43,21 Kohlenstoff.
0,3135 Wasser = 9,88 Wasserstoff.

IV. Portion. Siedepunkt 150°—185°.

1) 0,2965 Substanz gaben:
0,4640 Kohlensäure = 44,03 Kohlenstoff.
0,2513 Wasser = 9,41 Wasserstoff.

2) 0,1830 Substanz gaben:
0,2925 Kohlensäure = 43,61 Kohlenstoff.
0,1600 Wasser = 9,71 Wasserstoff.

3) 0,2235 Substanz gaben:
0,3555 Kohlensäure = 43,38 Kohlenstoff.
0,1900 Wasser = 9,44 Wasserstoff.

4) 0,3155 Substanz gaben:
0,5005 Kohlensäure = 43,26 Kohlenstoff.
0,2705 Wasser = 9,52 Wasserstoff.

5) 0,4510 Substanz gaben:
0,7145 Kohlensäure = 43,22 Kohlenstoff.
0,4020 Wasser = 9,88 Wasserstoff.

V. Portion. Siedepunkt 185°—200°.

1) 0,2935 Substanz gaben:

0,4295 Kohlensäure = 39,91 Kohlenstoff.
0,2350 Wasser = 8,89 Wasserstoff.

Die III. und IV. Portion stellten das reine Arsentriäthyl dar, man hat:

		Berechn.	Gefunden.					
1 At. Arsenik	75	46,30						
12 At. Kohlenstoff	72	44,44	44,03	43,61	43,38	43,26	43,22	43,21
15 At. Wasserstoff	15	9,26	9,41	9,71	9,44	9,52	9,88	9,88
	162	100,00						

Die Formel desselben ist: $As(C_4H_5)_3 = AsAe_3$.

Die V. Portion war ein Gemenge von Arsentriäthyl und rsenbiäthyl; die farblose, stark rauchende Flüssigkeit jedoch, elche nach der Destillation neben etwas metallischem Arsenik n Kolben zurückblieb, erwies sich als beinahe ganz reines rsenbiäthyl. Es wurde dieselbe in Aether gelöst, so lange mit ner ätherischen Jodlösung versetzt, als die Flüssigkeit sich noch tfärbte, und der Aether sodann abdestillirt. Es blieb ein lbgefärbter, öliger, unerträglich riechender Körper zurück, ılcher mit Weingeist und Aether sich leicht mischte, in Wasser gegen unlöslich war. Die weingeistige Lösung desselben gab t einer stark mit Weingeist versetzten Lösung von salpeterurem Silberoxyd sogleich einen Niederschlag von Jodsilber. — ese Jodverbindung wurde mit etwas Weingeist gewaschen und :rauf über Chlorcalcium getrocknet.

Elementaranalysen:

1) 0,5195 Grm. Substanz gaben:
0,3600 Grm. Kohlensäure = 18,90 p. C. Kohlenstoff.
0,1935 „ Wasser = 4,13 „ Wasserstoff.

2) 0,486 Substanz gaben:
0,3440 Kohlens. = 19,30 Kohlenstoff.
0,1945 Wasser = 4,45 Wasserstoff.

3) 0,5465 Substanz gaben:
0,3875 Kohlens. = 19,34 Kohlenstoff.
0,2085 Wasser = 4,23 Wasserstoff.

4) 0,2455 Substanz gaben:
0,1764 Kohlens. = 19,59 Kohlenstoff.
0,1045 Wasser = 4,73 Wasserstoff.

Jodbestimmungen:

1) 0,287 Grm. Substanz gaben:
0,260 Grm. Jodsilber = 48,95 p. C. Jod.

2) 0,382 Substanz gaben:
0,3425 Jodsilber = 48,45 Jod.

3) 0,3195 Substanz gaben:
0,2905 Jodsilber = 49,13 Jod.

Diese Resultate entsprechen:

		Berechn.	Gefunden.			
1 At. Arsenik	75	28,85				
8 At. Kohlenstoff	48	18,46	18,90	19,30	19,34	19,59
10 At. Wasserstoff	10	3,84	4,13	4,45	4,23	4,73
1 At. Jod	127	48,85	48,95	48,45	49,13	49,13
	260	100,00				

Die Formel dieser Verbindung ist daher:

$$As(C_4H_5)_2 + J = AsAe_2J.$$

Wie schon angeführt, bildeten sich in der I. Portion Krystalle, welche jodhaltig waren. Diese nämlichen Krystalle erzeugten sich ebenfalls immer in dem Fläschchen, in welchem bei der eben angegebenen Darstellungsweise der Arsenäthyle das während der Destillation zuerst übergehende Jodäthyl aufgefangen wurde, und besonders dann in grosser Quantität, wenn man in demselben zugleich auch den ersten Theil des nachfolgenden Arsentriäthyls sammelte. Nach einigen Tagen erstarrte dann oft die ganze Flüssigkeit zu spiessigen Krystallen. Dieselben konnten von dem beigemengten Jodäthyl durch Auflösen in Wasser leicht getrennt, und durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist rein erhalten werden.

1) 0,473 Grm. der zuvor unter dem Exsiccator getrockneten Verbindung gaben bei der Elementaranalyse:
0,502 Kohlens. = 28,96 p. C. Kohlenstoff.
0,297 Wasser = 6,97 „ Wasserstoff.

2) 0,3965 Substanz gaben:
0,4155 Kohlens. = 28,58 Kohlenstoff.
0,2400 Wasser = 6,71 Wasserstoff.

Jodbestimmungen:

1) 0,2175 Substanz gaben:
0,1590 Jodsilber = 39,51 Jod.

2) 0,1220 Substanz gaben:
0,0687 Jodsilber = 39,29 Jod.
3) 0,212 Substanz gaben:
0,152 Jodsilber = 38,75 Jod.
4) 0,1095 Substanz gaben:
0,0783 Jodsilber = 38,64 Jod.

Hiernach erwiesen sich diese Krystalle als *Jodarsenäthylium* = $As(C_4H_5)_4 + J = AsAe_4J$, denn man hat:

		Berechn.	Gefunden.				
1 At. Arsenik	75	23,58					
16 At. Kohlenstoff	96	30,19	28,96	28,58			
20 At. Wasserstoff	20	6,29	6,97	6,71			
1 At. Jod	127	39,94	39,51	39,29	38,75	38,64	
	318	100,00					

Die Bildung dieser Substanz geht ganz analog der des Jodstibmethyliums vor sich, indem 1 At. Arsentriäthyl mit 1 At. Jodäthyl in Verbindung tritt.

Die nun eben angegebene Methode, das Arsentriäthyl und Arsenbiäthyl durch trockne Destillation der durch Behandlung von Arseniknatrium mit Jodäthyl entstehenden Masse darzustellen, ergiebt sich als eine sehr vortheilhafte; die Radikale können in verhältnissmässig kurzer Zeit in ziemlich bedeutenden Quantitäten erhalten werden, eben so geht die Trennung derselben durch fractionirte Destillation leicht von statten. Hauptsächlich ist es das Arsentriäthyl, welches in grösserer Menge resultirt, und für dessen Darstellung diese Methode besonders passt; von Arsenbiäthyl erhält man immer viel weniger, auch ist dasselbe oft nicht ganz rein, überhaupt lässt sich dies letztere Radikal weit leichter nach der nun folgenden zweiten Methode erhalten.

Zweite Methode.

Um die durch Einwirkung von Jodäthyl auf Arseniknatrium gebildeten organischen Arsenikverbindungen von der übrigen Masse zu trennen, kann man auch auf die Weise verfahren, dass man sie durch Aether auszieht. Diese Methode bezieht sich zunächst nur auf die Darstellung des Arsenbiäthyls; als Nebenprodukt wird noch Jodarsenäthylium erhalten. Man geht so zu Werke, dass man das Arseniknatrium mit einem Ueberschuss von Jodäthyl behandelt, die Masse nach beendigter Einwirkung mit Aether auszieht, und den ätherischen Auszug, welcher Arsen-

biäthyl, Arsentriäthyl und Jodäthyl enthält, mit absolutem Alkohol versetzt und den Aether abdestillirt. Setzt man sodann zu der weingeistigen Flüssigkeit Wasser, so wird Arsenbiäthyl gefällt. und Jodarsenäthylium, welches durch Vereinigung von Jodäthyl mit Arsentriäthyl entstand, bleibt in der Lösung und kann durch Verdunsten erhalten werden. Wird bei der Behandlung des Arseniknatriums mit Jodäthyl aller Ueberschuss des letztern entfernt, so erhält man nach dieser Methode zuletzt ein Gemenge von Arsenbiäthyl und Arsentriäthyl, welche beiden Radikale nur durch fractionirte Destillation zu trennen sind.

Das nähere Verfahren ist folgendes: Man füllt wie bei der ersten Methode kleine Glaskolben mit dem Gemische von Arseniknatrium und Sand, befeuchtet dasselbe mit Jodäthyl, schüttelt stark und verbindet dann sogleich den Kolben durch eine abwärts gebogene enge Röhre mit einer kleinen Vorlage. Die Einwirkung beginnt bald, und es destillirt Jodäthyl über, welches oft durch eine geringe Menge einer rothen pulverförmigen Substanz gefärbt ist. Nach dem Erkalten des Kolbens wird das Destillat in denselben zurückgegossen, etwas neues Jodäthyl zugesetzt, und sogleich wieder die Destillationsröhre angebracht, wobei man immer rasch zu Werke gehen muss, um die Luft möglichst fern zu halten. Findet nach einem dritten oder vierten Zusatz von Jodäthyl keine Erwärmung mehr statt, so verschliesst man den Kolben und lässt ihn erkalten. Hat man viel Jodäthyl im Ueberschuss zugesetzt, so kann dasselbe abdestillirt werden, jedoch darf aus dem oben angegebenen Grunde dies nie vollständig geschehen, sondern nur so weit, dass die Masse im Kolben gerade noch feucht erscheint. Ist diese Operation mit ungefähr 10 bis 12 Kolben vorgenommen worden, so wird der Inhalt derselben möglichst schnell in eine $1\frac{1}{2}$ bis 2 Pfund Aether enthaltende Flasche gebracht, dieselbe verschlossen, was am besten mit einem Deckel von vulkanisirtem Kautschuk geschieht, und sodann stark geschüttelt. Die Flasche muss vorher mit Kohlensäure gefüllt werden. Man lässt diese nun so lange stehen, bis die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist, und giesst hierauf dieselbe in ein anderes, ebenfalls vorher mit Kohlensäure gefülltes und gut verschliessbares Gefäss ab. Bei diesem Uebergiessen wird gewöhnlich die klare, gelblich gefärbte Lösung etwas trüb, indem sich ein schwefelgelbes Pulver bildet, und

zwar erscheint dieses in um so grösserer Menge, je länger die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung war. Den Rückstand in der Flasche zieht man nachher noch so lange mit neuen Quantitäten Aether aus, als eine Probe sich an der Luft noch trübt, vereinigt alle diese ätherischen Auszüge, und bringt sie in einen Kolben. Hierauf wird etwas wasserfreier Alkohol zugesetzt, und der Aether auf dem Wasserbade rasch abdestillirt; hat man viel von der ätherischen Lösung, so füllt man dieselbe in den nämlichen Kolben nach. Das gelbe Pulver, welches sich in der Flüssigkeit bei Zutritt der Luft bildet, backt während der Destillation zusammen, und bildet einen rothen, harzigen, ungefähr bei 70° schmelzenden und in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper.

Die im Kolben zurückbleibende weingeistige Flüssigkeit, welche einen äusserst unangenehmen Geruch besitzt und an der Luft stark raucht, wird nun in einer Atmosphäre von Kohlensäure in ein gut verschliessbares Cylinderglas übergefüllt, und hierin so lange mit luftfreiem Wasser versetzt, bis sich anfängt, eine starke Trübung zu zeigen. Ist nach einiger Zeit die Flüssigkeit wieder klar geworden, so giesst man dieselbe von dem ausgeschiedenen ölartigen Körper in ein zweites Gefäss ab, und setzt hierauf viel Wasser zu, wodurch Arsenbiäthyl als öliges, schwach grünlichgelb gefärbtes Fluidum von durchdringendem, die Augen stark zu Thränen reizenden Geruche vollständig ausgefällt wird. Man füllt dasselbe in ein kleines Fläschchen um, nimmt die überstehende Flüssigkeit mittelst einer Pipette weg, und bewahrt es am besten mit einer Schicht luftfreien Wassers bedeckt auf. Bei allen diesen Operationen hat man sehr auf vollständige Abhaltung der Luft zu sehen, denn beim geringsten Luftzutritte bildet sich sogleich ein rothes Pulver, welches sich dem Radikal beimengt und die Reindarstellung desselben sehr erschwert. Ich werde auf diesen rothen Körper später zurückkommen.

Die ölige Flüssigkeit, welche aus der weingeistigen Lösung durch den ersten Wasserzusatz ausgefällt worden war, hatte folgenden Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt:

0,434 Grm. Substanz gaben:

0,4345	Grm.	Kohlensäure	= 27,30	p. C.	Kohlenstoff.
0,2380	„	Wasser	= 6,08	„	Wasserstoff.

Beim zweiten Zusetzen von Wasser erhält man das Arsenbiäthyl rein. Auf die obige Weise dargestalltes und durch Chlorcalcium getrocknetes Radikal gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

1) 0,460 Grm. Substanz gaben:
0,6050 Grm. Kohlensäure = 35,87 p. C. Kohlenstoff.
0,3195 „ Wasser = 7,72 „ Wasserstoff.

2) 0,378 Substanz gaben:
0,495 Kohlens. = 35,71 Kohlenstoff.
0,270 Wasser = 7,67 Wasserstoff.

3) 0,3805 Substanz gaben:
0,497 Kohlens. = 35,62 Kohlenstoff.
0,269 Wasser = 7,85 Wasserstoff.

Die Verbrennung, welche mit Kupferoxyd und Zusatz von etwas chlorsaurem Kali vorgenommen wurde, war durch kleine Explosionen, welche im Innern der Röhre eintraten, sehr erschwert.

Arsenbestimmung.

0,260 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Zinkoxyd, Auflösen des Inhalts der Röhre in Königswasser und Behandeln der Lösung mit Schwefelwasserstoff 0,364 Grm. Schwefelarsenik. Davon wurden 0,2625 Grm. mittelst Salpetersäure vollständig oxydirt und die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, wobei 1,1355 Grm. schwefelsaurer Baryt resultirte. Hiernach beträgt der Arsenikgehalt 56,92 p. C.

Man hat demnach:

		Berechn.	Gefunden.		
1 At. Arsenik	75	56,39	56,92	56,92	56,92
8 At. Kohlenstoff	48	36,09	35,87	35,71	35,62
10 At. Wasserstoff	10	7,52	7,72	7,67	7,85
	133	100,00			

Formel: $As(C_4H_5)_2 = AsAe_2$.

In dem Wasser, welches zur Fällung der Radikale gedient hat, ist nun Jodarsenäthylium enthalten; daneben finden sich noch einige andere arsenikhaltige Verbindungen, welche sich jedoch schwer von einander trennen lassen. Eine grosse Anzahl von Analysen, welche mit diesen Körpern vorgenommen wurden, hat bis jetzt noch zu keinem Resultate geführt. Schüttelt man

die wässrige Flüssigkeit mit Aether, so löst sich ein Theil dieser Verbindungen nebst einer bedeutenden Quantität von Jodarsenäthylium, obgleich dasselbe sonst in Aether nicht sehr leicht löslich ist, auf, und wird sodann diese Flüssigkeit bei Zutritt der Luft verdunstet, so bleibt ein gelb gefärbter, unangenehm riechender Syrup zurück, aus welchem nach einiger Zeit das Jodarsenäthylium in schönen säulenförmigen Krystallen herauskrystallisirt. Dasselbe kann durch Behandeln mit wenig Wasser von den übrigen flüssigen Körpern getrennt, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden.

Einige Jodbestimmungen von Jodarsenäthylium, welches auf diesem Wege erhalten worden, wurden volumetrisch mittelst einer titrirten Lösung von Palladiumchlorür ausgeführt, von welcher ein Cubikcentimeter 2,033 Milligrm. Jod entsprach.

1) 0,0293 Grm. Substanz erforderten 5,74 Cubikcentimeter Palladiumlösung, entsprechend 39,83 p. C. Jod.

2) 0,0436 Grm. Substanz erforderten 8,62 Cubikcent. Palladiumlösung, entsprechend 40,19 p. C. Jod.

3) 0,0147 Grm. Substanz erforderten 2,86 Cubikcent. Palladiumlösung, entsprechend 39,55 p. C. Jod.

4) 0,07325 Grm. Substanz mit Palladiumchlorürlösung gefällt, und das erhaltene Jodpalladium geglüht, gaben 0,1225 Grm. metallisches Palladium, entsprechend 39,85 p. C. Jod.

Die Formel $As(C_4H_5)_4 + J$

	verlangt	gefunden			
Jod	39,94 p. C.	39,83	40,19	39,55	39,85

Verdunstet man das zur Fällung des Arsenbiäthyls angewandte Wasser, nachdem es, wie eben angegeben, mit Aether behandelt worden war, auf dem Wasserbade, so erhält man ebenfalls noch eine kleine Quantität Jodarsenäthylium. Dasselbe ist jedoch sehr mit andern ölartigen, unangenehm riechenden und ebenfalls Jod enthaltenden Körpern verunreinigt, von welchen es sich nur unvollständig trennen lässt.

Die Masse in den Kolben, in welchen das Arseniknatrium mit Jodäthyl behandelt worden war, und die wie oben angeführt, in eine Flasche gebracht wurden, ist durch das Ausziehen mit Aether noch nicht erschöpft. Giesst man auf den Rückstand wasserfreien Weingeist, so lösen sich neue Quantitäten der

arsenhaltigen organischen Verbindungen und bleiben nach dem Verdunsten der Flüssigkeit in theils fester, theils öliger Form zurück. Es ist trotz aller Mühe nicht gelungen, reine Verbindungen aus diesem Rückstand zu erhalten; bringt man aber die ganze Masse in eine Retorte, und unterwirft sie einer trocknen Destillation, bei welcher man die Luft ungehindert zutreten lässt, so geht neben einer wässrigen Flüssigkeit noch ein öliger, sehr unangenehm riechender und in Wasser unlöslicher Körper in grosser Quantität über. Wird diese ölige, gewöhnlich etwas gelb gefärbte Substanz einige Tage stehen gelassen, so trennt sie sich in zwei Schichten; die untere ist jodhaltig und sehr dickflüssig, die obere, welche an Volum mehr beträgt, enthält kein Jod und ist leichter beweglich. Diese obere Schicht wird abgenommen, mit etwas Wasser geschüttelt und hierauf durch Chlorcalcium getrocknet. Man erhält so eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem, die Augen stark zu Thränen reizenden Geruch, welche unlöslich in Wasser ist, mit Weingeist und Aether sich aber leicht mischen lässt. Die Elementaranalysen dieser Verbindung gaben folgende Resultate:

1) 0,314 Grm. Substanz gaben:
   0,465 Grm. Kohlensäure = 40,38 p. C. Kohlenstoff.
   0,252 „ Wasser = 8,92 „ Wasserstoff.

2) 0,523 Substanz gaben:
   0,772 Kohlens. = 40,25 Kohlenstoff.
   0,438 Wasser = 9,29 Wasserstoff.

3) 0,382 Substanz gaben:
   0,559 Kohlens. = 39,91 Kohlenstoff.
   0,3145 Wasser = 9,14 Wasserstoff.

4) 0,466 Substanz gaben:
   0,680 Kohlens. = 39,81 Kohlenstoff.
   0,373 Wasser = 8,90 Wasserstoff.

5) 0,346 Substanz gaben:
   0,503 Kohlens. = 39,65 Kohlenstoff.
   0,290 Wasser = 9,08 Wasserstoff.

6) 0,5545 Substanz gaben:
   0,804 Kohlens. = 39,58 Kohlenstoff.
   0,436 Wasser = 8,73 Wasserstoff.

Arsenikbestimmung: 0,384 Grm. Substanz wurden in einer Röhre über glühenden Quarzsand geleitet, das ausgeschiedene Arsenik in Königswasser gelöst und die Arseniksäure durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak gefällt. Nach dem Trocknen des Niederschlags bei 100° blieben 0,420 Grm. — $(2MgO, NH_4O) AsO_5 + HO = 43,17$ p. C. Arsenik.

Diese Werthe entsprechen:

		Berechnet.		Gefunden.					
1 At. Arsenik	75	42,13	43,17	43,17	43,17	43.17	43,17	43,17
12 At. Kohlenstoff	72	40,45	40,38	40,25	39,91	39,81	39,65	39,58
15 At. Wasserstoff	15	8,43	7,92	9,29	9,14	8,90	9,08	8,73
2 At. Sauerstoff	16	8,99						
	178	100,00						

Hiernach ist diese Flüssigkeit das Oxyd von Arsentriäthyl, $= As(C_4H_5)_3O_2$, und entspricht dem Stibäthyloxyd $= SbAe_3O_2$.

Das Folgende enthält nun die Beschreibung der einzelnen Radikale und ihrer Verbindungen, so weit sie bis jetzt bekannt sind. Diesen Abschnitt, welcher jetzt noch sehr unvollständig ist, behalte ich mir vor, in einer spätern Abhandlung ausführlicher zu behandeln.

I. Arsenbiäthyl oder Aethylkakodyl.

Die Darstellung des reinen Radikals ist oben S. 395—398 angegeben; die Eigenschaften desselben sind folgende: Es stellt eine schwach gelblich gefärbte, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar, welche einen äusserst unangenehmen, durchdringenden, knoblauchartigen Geruch besitzt. In Wasser sinkt dieselbe unter, ohne sich damit zu mischen, in Weingeist und Aether ist sie jedoch leicht löslich und wird aus der weingeistigen Lösung durch Zusatz von Wasser vollständig ausgefällt. Der Siedepunkt derselben liegt zwischen 185° und 190°.

In Beziehung auf Verbindungsfähigkeit steht das Arsenbiäthyl mit dem Kakodyl, Stibäthyl u. s. w. auf gleicher Linie; an der Luft nimmt es sogleich Sauerstoff auf und bricht gewöhnlich in eine fahle Flamme aus unter Entwicklung von Dämpfen von arseniger Säure. Das Arsenbiäthyl, welches nach den

beiden verschiedenen oben angegebenen Methoden dargestellt ist, verhält sich in dieser Beziehung nicht ganz gleich; während ein Tropfen des Radikals, welches nach der ersten Methode durch Destillation erhalten wurde, sich sogleich entzündet, wenn derselbe auf Holz oder Papier fallen gelassen wird, erfolgt dagegen bei Arsenbiäthyl, welches nach der zweiten Methode aus der weingeistigen Lösung durch Wasser gefällt wird, nur dann eine Entzündung, wenn dasselbe bis auf 180° erhitzt wird.

Besonders ausgezeichnet vor den andern Arsenäthylen ist das Arsenbiäthyl dadurch, dass bei unvollkommner Verbrennung desselben, so wie durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure, als secundäres Produkt immer eine rothe Substanz erhalten wird, welche dem Erythrarsin Bunsen's entspricht. Dieser Körper ist im Momente seiner Bildung hellroth, färbt sich aber bald dunkler, und bildet im trocknen Zustande ein braunes Pulver, welches nach längerem Verweilen an der Luft weiss wird. In Wasser, Weingeist und Aether ist dasselbe unlöslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt es ohne Rückstand mit fahler Arsenikflamme; in einem Röhrchen erhitzt liefert es entzündliche unangenehm riechende Dämpfe und hinterlässt eine bedeutende Menge Arsenik.

Eine fernere charakteristische Eigenschaft des Arsenbiäthyls ist, dass dasselbe die Oxyde der edlen Metalle sogleich reducirt, was bei Arsentriäthyl nicht der Fall ist. Setzt man zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine weingeistige Lösung von Arsenbiäthyl, so scheidet sich sogleich metallisches Silber aus; eben so wird Quecksilberoxyd u. s. w. reducirt.

Mit den Haloiden vereinigt sich das reine Radikal direkt unter bedeutender Wärmeentwicklung, eben so mit Schwefel. Concentrirte Salpetersäure oxydirt dasselbe unter Feuererscheinung. Concentrirte Schwefelsäure hat in der Kälte keine Einwirkung, beim Erwärmen aber entwickelt sich schweflige Säure; verdünnte Schwefelsäure wirkt gar nicht ein.

Die Analysen des Arsenbiäthyls sind schon oben S. 398 angeführt. Es besteht aus:

1 At. Arsenik	75	56,39
8 At. Kohlenstoff	48	36,09
10 At. Wasserstoff	10	7,52
	133	100,00

Formel: $As(C_4H_5)_2 = AsAe_2$.

Ueber die *Verbindungen des Arsenbiäthyls* werde ich in einer spätern Abhandlung nähere Mittheilungen geben, in vorliegender beschränke ich mich nur auf einige allgemeine Andeutungen. In seinen Verbindungsverhältnissen schliesst sich dasselbe an das entsprechende Kakodyl an, und vereinigt sich wie dieses mit 1 At. O, Cl, J etc.; ob auch Verbindungen mit 3 At. O, Cl, J etc. existiren, wage ich noch nicht mit Bestimmtheit auszusprechen.

Alle bis jetzt bekannten hierher gehörigen Körper sind flüssig, und zeichnen sich besonders durch einen äusserst widerlichen, die Augen stark zu Thränen reizenden und lange haftenden Geruch aus, und zwar kommt ihnen dieser in einem viel höhern Maasse zu, als den Verbindungen aller übrigen Arsenäthyle. Ist man längere Zeit diesem Geruche ausgesetzt, so stellt sich Niesen, anhaltender Schnupfen und Kopfschmerz ein.

Das *Einfach-Jodarsenbiäthyl* = $AsAe_2Jd$, dessen Analysen bereits oben S. 393—94 mitgetheilt sind, erhält man durch Sättigen einer ätherischen Lösung des Radikals mit ätherischer Jodlösung und Verdunsten dieser Flüssigkeit bei abgehaltener Luft als gelb gefärbtes Oel, welches in Aether und Weingeist leicht löslich ist, mit Wasser sich aber nicht mischt. An der Luft raucht die Verbindung nicht, beim Erhitzen verbrennt sie ziemlich schwer unter Entwicklung von Joddämpfen. Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzt das Jodarsenbiäthyl unter Abscheidung von Jod. Die weingeistige Lösung desselben giebt mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen Niederschlag von Jodsilber; mit einer wässrig-weingeistigen Sublimatlösung gemischt, entsteht kein Niederschlag.

Was die Neigung, Doppelverbindungen zu bilden, anbetrifft, so scheint diese dem Arsenbiäthyl in einem eben so hohen Grade wie dem Kakodyl eigen zu sein.

II. Arsentriäthyl.

Dieses Radikal erhält man in grösserer Menge, als das Arsenbiäthyl. Die Darstellung desselben gelingt am besten auf die oben angegebene erste Methode, nach welcher das mit Jodäthyl behandelte Arseniknatrium trocken destillirt, und das erhaltene Gemenge von Arsentriäthyl mit Arsenbiäthyl einer fractionirten

Destillation unterworfen wird, wobei das erstere zwischen 140° und 180° übergeht.

Man erhält auf diese Weise das *reine Radikal* als eine farblose, das Licht stark brechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche einen unangenehmen, dem Arsenikwasserstoffgas ähnlichen Geruch besitzt, sich mit Weingeist und Aether leicht mischt, in Wasser aber unlöslich ist. Das Arsentriäthyl fängt bei einem Barometerstand von 736 M. M. bei 140° zu sieden an, jedoch steigt der Siedepunkt nach und nach langsam bis 180°, während sich zugleich etwas metallisches Arsenik ausscheidet. Demnach findet während der Destillation eine Zersetzung statt. doch ist diese im Allgemeinen sehr unbedeutend, wenigstens zeigten verschiedene bei 140° und 170° aufgefangene Portionen im Kohlenstoffgehalte höchstens Differenzen von 1 p.C.

Das spec. Gew. des flüssigen Arsentriäthyls beträgt bei 16,7° Temperatur 1,151. Das spec. Gewicht des Arsentriäthyldampfs wurde nach der Gay-Lussac'schen Methode ausgeführt, welche auch Bunsen bei vielen Kakodylverbindungen angewandt hatte; das Dumas'sche Verfahren eignet sich wegen der leichten Oxydirbarkeit der Verbindung, so wie wegen der grossen Menge Substanz, welche sie erfordert, hierzu nicht. Die mit ausgekochtem Quecksilber gefüllte graduirte Röhre, in welche man vorher das die Substanz enthaltende Glaskügelchen hatte aufsteigen lassen, wurde mit einer Säule von Oel umgeben, und dieselbe nach der bekannten Weise durch Erhitzen der eisernen Quecksilberwanne auf die nöthige Temperatur gebracht. Der Versuch ergab folgende Resultate:

Menge der angewandten Substanz	0,1745 Grm.
Gemessenes Dampfvolumen	51,0 Cubikcent.
Temperatur desselben	176,5°.
Stand des Quecksilbers in der graduirten Röhre über dem Niveau der Wanne bei 176,5°	118 Millimeter.
Höhe der Oelsäule	221 „
Barometerstand bei 12°	726,7 „

Hieraus ergiebt sich das spec. Gew. des Arsentriäthyldampfs bei Berücksichtigung aller Correctionen zu 5,2783, welche

Zahl mit dem berechneten Werthe 5,6276 ziemlich übereinstimmt.

Man hat nämlich:

	Maass.	Spec. Gew.
3 At. Aethylgas	6	12,1110
1 At. Arsengas	1	10,3995
1 At. Arsentriäthylgas	4	22,5105

$$\frac{22,5105}{4} = 5,6276.$$

Die Zusammensetzung des Arsentriäthyls ist folgende:

1 At. Arsenik	75	46,30
12 At. Kohlenstoff	72	44,44
15 At. Wasserstoff	15	9,26
	162	100,00

Formel: $As(C_4H_5)_3 = AsAe_3$.

Die Analysen sind oben S. 393 mitgetheilt.

In Beziehung auf Verbindungsfähigkeit kommt das Arsentriäthyl dem Arsenbiäthyl sehr nahe. Bringt man das reine Radikal mit der Luft in Berührung, so raucht dasselbe anfangs und erhitzt sich, bricht jedoch nur selten in eine Flamme aus; eine Selbstentzündung tritt gewöhnlich nur dann ein, wenn man gelinde erhitzt. Die Produkte, welche bei der Verbrennung entstehen, sind arsenige Säure, Kohlensäure und Wasser. Wegen dieser leichten Oxydirbarkeit ist es schwer, das Arsentriäthyl in reinem Zustande aufzubewahren; gewöhnlich findet man demselben nach einiger Zeit, auch wenn es unter Wasser in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt wurde, mehr oder weniger Oxyd beigemischt, was sich daran zu erkennen giebt, dass die Flüssigkeit an der Luft nicht mehr raucht.

Uebergiesst man das Radikal mit concentrirter Salpetersäure, so erfolgt die Oxydation unter starker Feuererscheinung und Explosion. In Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht löst es sich langsam unter schwacher Entwicklung von Stickoxydgas, und man erhält salpetersaures Arsentriäthyloxyd; ein dem Erythrarsin ähnliches Produkt wird hierbei nicht gebildet, eben so wenig bei der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft. Mit concentrirter Schwefelsäure mischt sich das Arsentriäthyl, und reducirt dieselbe beim Erwärmen zu schwefliger Säure. Die Oxyde der edlen Metalle werden durch das Radikal nicht redu-

cirt, eine weingeistige Lösung desselben bringt daher in salpetersaurem Silberoxyd keine Ausscheidung von Silber hervor.

Verbindungen des Arsentriäthyls.

Das Arsentriäthyl kommt in seinen Verbindungsverhältnissen mit dem entsprechenden Stibäthyl vollkommen überein; es vereinigt sich wie dieses mit 2 At. Cl, Br, J, S, und giebt mit 2 At. O eine Basis, welche 2 At. Säure sättigt. Von diesen Verbindungen, zu deren Darstellung als Material vorzüglich das reine Radikal dient, habe ich bis jetzt folgende näher untersucht:

Arsentriäthyloxyd.

Lässt man eine ätherische Lösung des reinen Radikals bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft langsam verdunsten, so bleibt das Oxyd als eine beinahe farblose ölige Flüssigkeit von schwachem knoblauchartigen Geruch zurück. Dasselbe ist jedoch nicht rein, sondern mit andern Oxydationsprodukten, welche aber bis jetzt noch nicht untersucht sind, vermischt. Wie oben S. 400 angeführt ist, werden grössere Mengen von Arsentriäthyloxyd sehr leicht erhalten, indem man die durch Einwirkung von Jodäthyl auf Arseniknatrium erhaltene Masse zuerst mit Aether und hierauf mit Weingeist auszieht, den weingeistigen Auszug abdampft und den Rückstand in einer Retorte trocken destillirt. Es erscheint dasselbe dann ebenfalls als schwach gefärbte, ölige Flüssigkeit, welche in Wasser untersinkt und sich nicht damit mischt, in Aether und Weingeist aber leicht löslich ist. Aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden.

Wird die Verbindung der Luft ausgesetzt, so trübt sie sich und oxydirt sich höher, dabei findet weder ein Rauchen noch eine Entzündung statt. Die weingeistige Lösung desselben reagirt nicht auf Lakmuspapier, und giebt mit salpetersaurer Silberoxydlösung keinen Niederschlag. Von mässig verdünnter Salpetersäure wird die Verbindung leicht aufgelöst, unlöslich ist sie in verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Die Analysen des Arsentriäthyloxyds finden sich Seite 401. Es besteht aus:

1 At. Arsenik	75	42,13
12 At. Kohlenstoff	72	40,45
15 At. Wasserstoff	15	8,43
2 At. Sauerstoff	16	8,99
	178	100,00

Formel: $As(C_4H_5)_3 + O_2 = AsAe_3O_2$.

Lässt man reines Arsentriäthyl mehrere Wochen in einem se verschlossenen Fläschchen stehen, so bilden sich an der erfläche desselben nach und nach sehr hübsche tafelförmige ystalle, und indem man, so wie sich eine Rinde davon ge-ldet hat, dieselbe hinunterstösst, kann zuletzt beinahe die nze Flüssigkeit in diese feste Verbindung übergeführt werden. e Krystalle sind ganz geruchlos, in Aether und Weingeist lich; werden sie aber mit Wasser zusammengebracht, so zer-essen sie wieder zu einem farblosen Oel, welches ganz unge-it bleibt; auch in feuchter Luft findet das Zerfliessen statt, wie beim gelinden Erwärmen. Diese Verbindung reagirt aer, die weingeistige Lösung derselben giebt mit salpetersaurer beroxydlösung einen gelben flockigen Niederschlag, welcher im Trocknen sehr zusammenschwindet und dann ein braunes lver darstellt. Dasselbe enthält 60,8 p. C. Silber. Zwei Ele-ntaranalysen, zu welchen das Material hinreichte, gaben nicht ereinstimmende Resultate, weshalb ich über die Zusammen-tzung dieser Substanz noch nichts Näheres mittheilen kann.

Schwefelarsentriäthyl.

Wird eine ätherische Lösung von Arsentriäthyl mit gewa-henen Schwefelblumen in einem Kolben gekocht, und die üssigkeit, gleich nachdem sich der überschüssige Schwefel zu den gesetzt hat, in ein anderes Gefäss gegossen und darin alten gelassen, so scheiden sich schöne säulenförmige Krys-le der Schwefelverbindung ab. Hat man viel Aether ange-ndt, so erhält man die Krystalle erst durch Abdampfen. Die-ben sind gewöhnlich durch Schwefel, so wie durch etwas an-ngendes Arsentriäthyloxyd verunreinigt, welches letztere sehr wer wegzubringen ist. Man lässt sie am besten aus Wein-ist oder Wasser umkrystallisiren, wo sich dann die Verbin-ng in kleinen federartigen Krystallen ausscheidet; will man össere Krystalle erhalten, so löst man das Schwefelarsentriäthyl

noch einmal in warmem Aether und lässt die Lösung langsam verdunsten.

Die Verbindung ist in Weingeist so wie in warmem Wasser und kochendem Aether leicht löslich, beinahe unlöslich aber in kaltem Aether. Der Geschmack ist bitter, Geruch fehlt derselben im reinen Zustande ganz.

An der Luft verändert sich das Schwefelarsentriäthyl nicht im geringsten. Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig auf dasselbe ein; der Schwefel wird zu Schwefelsäure oxydirt, das Arsentriäthyl jedoch nicht vollständig. Verdünnte Salzsäure entwickelt etwas Schwefelwasserstoff unter Bildung einer kleinen Menge von Chlorarsentriäthyl, welches sich durch seinen durchdringenden Geruch zu erkennen giebt, vollständig ist jedoch die Zersetzung nicht. Die wässrige Lösung der Verbindung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber; in essigsaurem Bleioxyd so wie in Kupfersalzen erfolgt hingegen keine Fällung. In salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher nach und nach weiss wird, in Quecksilberchloridlösung ein voluminöser weisser. Das Schwefelarsentriäthyl ist eine sehr beständige Verbindung; kocht man dasselbe mit Kalilauge, so erfolgt keine Zersetzung, es schmilzt blos und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse. Eine wässrige Lösung von Fünffach-Schwefelkalium giebt sogar beim Kochen mit Arsentriäthyloxyd Schwefel ab, die Flüssigkeit wird farblos und es scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Schwefelarsentriäthyl aus.

Erhitzt man die Verbindung in einem Röhrchen, so schmilzt dieselbe etwas über 100° zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim stärkeren Erhitzen in's Kochen geräth und eine Menge an der Luft sich entzündender Dämpfe ausstösst; dabei bildet sich in der Röhre ein gelbrother Beschlag von Schwefelarsenik.

Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz in einem Kolben mit rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung digerirt, die Flüssigkeit sodann mit Wasser verdünnt und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

1) 0,315 Grm. Substanz gaben:

0,371 Grm. schwefels. Baryt = 16,17 p. C. Schwefel.

2) 0,3135 Grm. Substanz gaben:
0,360 Grm. schwefels. Baryt = 15,77 p. C. Schwefel.

		Berechn.		Gefund.	
1 At. Arsenik	75	38,66			
12 At. Kohlenstoff	72	37,11			
15 At. Wasserstoff	15	7,73			
2 At. Schwefel	32	16,50		16,17	15,77
	194				

Formel: $As(C_4H_5)_3 + S_2 = AsAe_3S_2$.

Jodarsentriäthyl.

Wird zu einer ätherischen Arsentriäthyllösung so lange eine ätherische Jodlösung gesetzt, als noch eine Entfärbung eintritt, so scheidet sich die Verbindung in grosser Menge als schwefelgelber flockiger Niederschlag aus. Man trennt denselben sogleich von der Flüssigkeit, wäscht ihn mit etwas Aether und bringt ihn dann, nachdem er zwischen Papier gepresst und bei sehr gelinder Wärme getrocknet wurde, in ein gut verschliessbares Gefäss.

Diese Verbindung ist sehr unbeständig; bleibt sie nur kurze Zeit an der Luft stehen, so bräunt sie sich und zerfliesst bald zu einer syrupdicken dunkelgefärbten Flüssigkeit; auch bei völlig abgehaltener Luft tritt nach und nach eine braune Färbung ein. Das Jodarsentriäthyl ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, sehr schwer jedoch in Aether. Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen dasselbe sogleich unter Abscheidung von Jod; in Salzsäure ist es in der Wärme löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder unverändert aus; durch concentrirte Kalilauge wird das Jod entzogen unter Bildung von Arsentriäthyloxyd.

Erhitzt man die Verbindung in einem Röhrchen, so färbt sie sich dunkel und schmilzt bei 160° zu einer braunen Flüssigkeit, welche bei der Abkühlung wieder erstarrt; stärker erhitzt verwandelt sie sich bei 190° unter theilweiser Zersetzung in Dämpfe, die sich an den kälteren Theilen der Röhre zu hellgelben Tropfen verdichten; eine Ausscheidung von Jod wird dabei nicht beobachtet.

Die wässrige Lösung des Jodarsentriäthyls giebt mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen Niederschlag von Jodsilber; aus essigsaurem Bleioxyd wird ebenso Jodblei ausgeschieden.

In Quecksilberchloridlösung entsteht ein weisser, im Ueberschuss derselben löslicher Niederschlag.

Analysen.

1) 0,740 Grm. Substanz gaben:
 0,480 Grm. Kohlensäure = 17,68 p. C. Kohlenstoff.
 0,277 „ Wasser = 4,14 „ Wasserstoff.

2) 0,280 Grm. Substanz gaben:
 0,316 Grm. Jodsilber = 60,98 p. C. Jod.

3) 0,137 Grm. Substanz gaben:
 0,154 Grm. Jodsilber = 60,74 p. C. Jod.

4) 0,255 Grm. Substanz gaben:
 0,284 Grm. Jodsilber = 60,19 p. C. Jod.

	Berechn.		Gefunden.		
1 At. Arsenik	75	18,03	—	—	—
12 At. Kohlenstoff	72	17,31	17,68		
15 At. Wasserstoff	15	3,60	4,14		
2 At. Jod	254	61,06	60,98	60,74	60,19
	416	100,00			

Formel: $As(C_4H_5)_3 + J_2 = AsAe_3J_2$.

Von *Chlorarsentriäthyl* konnten bis jetzt nur Spuren erhalten werden; eine Methode, dasselbe in grösserer Menge darzustellen, fehlt noch. Bringt man eine weingeistige Lösung von Arsentriäthyloxyd mit concentrirter Salzsäure zusammen und setzt nachher Wasser zu, so wird das Oxyd wieder unverändert ausgeschieden, doch nimmt dabei die Flüssigkeit einen unerträglichen, die Augen stark angreifenden Geruch an, welcher dem Arsentriäthyloxyd durchaus nicht eigen ist, und daher nur von einer kleinen Menge der Chlorverbindung herrühren kann. Durch Zersetzung von Jodarsentriäthyl mit Quecksilberchlorid wird die Verbindung ebenfalls nicht erhalten.

Salpetersaures Arsentriäthyloxyd erhält man, wenn das reine Radikal oder das Oxyd mit verdünnter Salpetersäure oxydirt wird. Dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab, so erhält man einen dicken Syrup, aus welchem sich nach längerem Stehen unter dem Exsiccator Krystalle ausscheiden, die jedoch an der Luft sehr schnell Wasser aufnehmen und zerfliessen.

III. Arsenäthylium.

Die Bildung dieses Radikals erfolgt analog der des Stibäthyliums und Stibmethyliums, indem sich 1 At. Arsentriäthyl mit 1 At. Jodäthyl zu Jodarsenäthylium ($AsAe_4J$) vereinigt. Das reine Arsenäthylium ist nicht bekannt; was die Verbindungen desselben betrifft, so ergiebt sich hier eine vollständige Uebereinstimmung mit dem Stibmethylium, und somit auch mit Kalium oder Ammonium. Das Arsenäthylium vereinigt sich mit 1 At. Chlor, Brom, Jod zu krystallisirbaren Salzen; es giebt mit 1 At. Sauerstoff eine Basis, welche in Beziehung auf alkalische Eigenschaften dem Kali sehr nahe kommt und mit den Säuren neutrale und saure Salze bildet. Diese Verbindungen zeichnen sich durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit, so wie durch ihre Beständigkeit aus; an der Luft verändern sie sich nicht im geringsten, sie sind alle vollkommen geruchlos und sehr leicht löslich in Wasser. Ihr Geschmack ist bitter; giftige Eigenschaften scheinen sie nicht zu besitzen. Durch alle diese Verhältnisse unterscheiden sie sich bedeutend von den Arsenbiäthyl- und Arsentriäthylverbindungen.

Bis jetzt habe ich folgende Salze des Arsenäthyliums analysirt:

Jodarsenäthylium.

Kommt Arsentriäthyl mit Jodäthyl zusammen, so erfolgt die Verbindung gewöhnlich schon nach einigen Stunden, in der Kälte schneller als in der Wärme, und die ganze Flüssigkeit erstarrt zu Krystallen. Das Jodarsenäthylium, welches nach den beiden oben angegebenen Methoden zur Darstellung der Arsenäthyle leicht in bedeutender Menge erhalten wird, krystallisirt gewöhnlich in farblosen langen Nadeln, welche sich nach längerer Aufbewahrung oft etwas dunkel färben. In Wasser und Weingeist sind dieselben leicht löslich, unlöslich jedoch in Aether, eben so in ätherhaltigem Weingeist. In chemischer Beziehung verhält sich das Salz ganz wie Jodkalium; durch Salpetersäure wird sogleich Jod ausgeschieden, eben so durch Schwefelsäure, wobei zugleich noch Jodwasserstoffsäure und schweflige Säure frei werden. Erhitzt man die Krystalle, so zerfallen sie zu

Pulver und es entwickeln sich weisse, an der Luft sich entzündende Dämpfe, während metallisches Arsenik sublimirt; eine Ausscheidung von Jod oder Jodarsenik wird dabei nur in geringem Maasse beobachtet.

Das Jodarsenäthylium besteht aus:

1 At.	Arsenik	75	23,58
16 At.	Kohlenstoff	96	30,19
20 At.	Wasserstoff	20	6,29
1 At.	Jod	127	39,94
		318	100,00.

Formel: $As(C_4H_5)_4 + J = AsAe_4J$.

Die Analysen desselben finden sich S. 395 und 399.

Bringt man eine wässrige Lösung von Jodarsenäthylium mit einem Ueberschuss von frisch bereitetem Silberoxydhydrat in Berührung, so bildet sich sogleich Jodsilber, und in der Lösung befindet sich *Arsenäthyliumoxyd.* Filtrirt man die Flüssigkeit und verdunstet das Filtrat bei möglichst abgehaltener Luft, so bleibt die Verbindung als weisse Masse zurück, welche sehr stark alkalisch reagirt, und an der Luft schnell Wasser und Kohlensäure anzieht. Die alkalischen Eigenschaften des Arsenäthyliumoxyds sind eben so stark, wie die des Stibmethyliumoxyds; aus Ammoniaksalzen scheidet es schon in der Kälte Ammoniak aus, ebenso werden die Erden, so wie die schweren Metalloxyde aus ihren Lösungen durch dasselbe sogleich gefällt.

Chlorarsenäthylium.

Diese Verbindung kann nicht durch Zersetzung von Jodarsenäthylium mit Quecksilberoxyd erhalten werden, indem beim Zusammenbringen der beiden Lösungen kein Jodquecksilber, sondern eine weisse Doppelverbindung gefällt wird. Am besten bereitet man das Salz durch Sättigen einer Lösung von Arsenäthyliumoxyd mit verdünnter Salzsäure; es bleiben dann beim Abdampfen der Flüssigkeit Krystalle zurück, welche Krystallwasser enthalten und an der Luft sehr schnell zerfliessen. Dieselben besitzen einen bittern Geschmack; sie sind in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, in Aether unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure scheidet aus dem Chlorarsenäthylium sogleich chlorwasserstoffsaures Salz ab. Mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht in der wässrigen Lösung des Salzes sogleich ein Niederschlag

von Chlorsilber; durch Quecksilberchloridlösung wird eine weisse unlösliche Doppelverbindung gefällt. Erhitzt man die Krystalle, so schmelzen dieselben zuerst in ihrem Krystallwasser und verlieren dasselbe nach und nach, während zugleich eine Zersetzung eintritt; zuletzt verschwindet das Salz vollständig unter Bildung flüchtiger Produkte.

Das Krystallwasser des Salzes kann nicht direkt bestimmt werden, indem beim Austreiben desselben in der Wärme nach und nach zugleich eine Zersetzung des Chlorarsenäthyliums selbst eintritt. Verdunstet man eine wässrige Lösung desselben neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe, so bleiben Krystalle zurück, welche nach den Chlorbestimmungen 8 At. Krystallwasser zu enthalten scheinen.

1) 0,129 Grm. dieser Krystalle gaben:
0,062 Grm. Chlorsilber = 11,88 p. C. Chlor.

2) 0,130 Grm. Substanz gaben:
0,064 Grm. Chlorsilber = 11,98 p. C. Chlor.

Dies entspricht:

		Berechn.		Gefunden.	
1 At.	Arsenik	75	25,13		
16 At.	Kohlenstoff	96	32,16		
20 At.	Wasserstoff	20	6,70		
1 At.	Chlor	35,5	11,89	11,88	11,98
8 At.	Wasser	72	24,12		
		298,5	100,00		

Die Formel ist demnach: $AsAe_4Cl + 8aq$.

Zweifach schwefelsaures Arsenäthyliumoxyd

wurde durch Fällung von Jodarsenäthylium mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd, welche überschüssige Schwefelsäure enthielt, erhalten. Nach dem Filtriren und Abdampfen blieben körnige Krystalle zurück, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden konnten. Dieses Salz ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, schwer dagegen in Aether; der Geschmack desselben ist anfangs sauer, hinterher bitter. Beim Erhitzen in einem Röhrchen schmilzt dasselbe zuerst unter Knistern, und liefert dann saure Dämpfe, welche sich an der Luft nicht entzünden.

1) 0,352 Substanz gaben:
0,4265 Grm. Kohlensäure = 33,05 p. C. Kohlenstoff.
0,2400 „ Wasser = 7,55 „ Wasserstoff.

2) 0,1435 Grm. Substanz gaben:
0,118 Grm. schwefels. Baryt = 28,23 p. C. Schwefels.

3) 0,085 Grm. Substanz gaben:
0,070 Grm. schwefels. Baryt = 28,27 p. C. Schwefels.

		Berechn.	Gefunden.	
1 At. Arsenik	75	26,04		
16 At. Kohlenstoff	96	33,33	33,05	
20 At. Wasserstoff	20	6,94	7,55	
1 At. Sauerstoff	8	2,78		
1 At. Wasser	9	3,13		
2 At. Schwefelsäure	80	27,78	28,23	28,27
	288	100,00		

Formel: $AsAe_4O, HO + 2SO_3$.

LXXVI.

Untersuchungen über die Samen von *Peganum Harmala*.

Von

J. Fritzsche.

(*Bullet. de St. Pétersbourg.*)

(Fünfte Fortsetzung.)*)

Nachtrag zum Nitroharmalidin.

Bei der Angabe zur Bereitung des Nitroharmalidins habe ich bereits erwähnt, dass man auch ohne Beihülfe von Alkohol aus dem Harmalin durch Salpetersäure Nitroharmalidin erhalten könne, allein bei meinen damaligen Versuchen war es mir nicht gelungen, auf diesem Wege eine vollständige Umwandlung des Harmalins in Nitroharmalidin zu erlangen. Im Verlaufe meiner

*) Vergl. dies. Journ. XLVIII, 175 und LX, 359.

Untersuchungen über die weitere Einwirkung der Salpetersäure auf das Harmalin habe ich jedoch eine solche Methode gefunden und theile sie hier als Anhang zu dem Kapitel über das Nitro harmalidin mit.

Einen Theil Harmalin übergiesse man mit 2 Theilen Wasser, setze diesem Gemenge eine zur Auflösung des Harmalins hinreichende Menge Essigsäure hinzu und lasse die so erhaltene Lösung in einem dünnen Strahle in 24 Theile im Kochen befindlicher Salpetersäure von 1,120 spec. Gew. einfliessen. Sobald das Eintragen beendigt und die dasselbe begleitende stürmische Entwicklung rother Dämpfe geringer geworden ist, entferne man das Feuer, lasse die noch immer stark aufbrausende Flüssigkeit möglichst schnell erkalten, um der ferneren Einwirkung der Salpetersäure Einhalt zu thun, und versetze die erkaltete Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Alkali, wodurch das Nitroharmalidin gefällt, ein als hauptsächlichstes Nebenprodukt auftretendes Harz aber aufgelöst wird. Den Niederschlag sammle man auf einem Filter, löse ihn nach hinreichendem Auswaschen in verdünnter Essigsäure, indem man dabei die gewöhnlich darin befindlichen Harzklümpchen zerreibt, und fällt aus der filtrirten Lösung durch Kochsalz das Nitroharmalidin als chlorwasserstoffsaures Salz. Dieses sammelt man auf einem Filter, wäscht es mit gesättigter Kochsalzlösung aus, löst es vom Filter durch Uebergiessen mit lauwarmem Wasser und fällt aus dieser Lösung das Alkaloid durch ein Alkali. Auf diese Weise erhielt ich bei vielfach wiederholten Operationen jederzeit ein von andern Alkaloiden freies Nitroharmalidin.

Andere Produkte erhält man, wenn man entweder die Salpetersäure längere Zeit auf das Harmalin einwirken lässt, oder wenn man eine concentrirtere Säure anwendet. Es bildet sich dann ein neues Alkaloid, welches man auch direkt aus dem Nitroharmalidin durch Einwirkung der Salpetersäure erhalten kann und welches also eigentlich als ein Verwandlungsprodukt des Nitroharmalidins zu betrachten ist. Zu seiner Beschreibung gehe ich jetzt über.

C. *Nitroharmidin.*

Einen Theil Harmalin übergiesse man mit 2 Theilen Wasser, setze diesem Gemenge eine zur Auflösung des Harmalins nöthige Menge Essigsäure hinzu und lasse diese Lösung allmählich in einem dünnen Strahle in 12 Theile kochender Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. einfliessen. Nach beendigtem Eintragen, durch welches eine stürmische Entwicklung rother Dämpfe hervorgebracht wird, erhält man die Flüssigkeit noch eine kurze Zeit im Sieden, worauf sie nun weder Harmalin noch Nitroharmalidin, sondern vorzugsweise Nitroharmidin enthält. Lässt man nun die Flüssigkeit, welche eine orangegelbe Farbe hat, langsam erkalten, so beginnt nach einiger Zeit die Ausscheidung eines krystallinischen, vorzugsweise aus salpetersaurem Nitroharmidin bestehenden Produktes, und diese dauert längere Zeit fort, namentlich wenn dabei die Säure (bei gewöhnlicher Temperatur) allmählich verdunstet. Durch Sammeln auf einem Filter und Auswaschen mit Alkohol kann man dieses Produkt ziemlich rein erhalten, allein es bleibt immer noch viel Alkaloid in der Mutterlauge gelöst, und ich habe gefunden, dass man am besten die Flüssigkeit unmittelbar nach vollendeter Einwirkung entweder durch Eintragen von Schnee oder Eis in dieselbe, oder durch Einstellen in kaltes Wasser erkaltet, und dann mit einem Ueberschusse von kaustischem Alkali versetzt. Beim Vermischen der sauren Flüssigkeit mit Wasser oder auch beim Schmelzen von Eis darin wird sie Anfangs durch Ausscheidung eines jederzeit als Nebenprodukt auftretenden harzartigen Körpers milchig, allmählich aber dadurch, dass das Harz sich in Klumpen zusammenballt, wieder klarer. Dasselbe findet statt, wenn man der klaren, ohne Zusatz von Wasser erkalteten Flüssigkeit Alkalilösung zusetzt, und derselbe harzartige Körper scheidet sich auch schon bei der Einwirkung der Salpetersäure auf das Harmalin aus, wenn man entweder eine geringere als die angegebene Menge Salpetersäure nimmt, oder wenn man die Säure allmählich zu dem Harmalin bringt. In Alkalien ist dieser harzartige Körper löslich. Wenn man daher zur Ausfällung des Alkaloids einen hinreichenden Ueberschuss von Alkali anwendet, so erhält man eine tief rothbraune Lösung des Harzes in demselben und einen tiefgelben Nirderschlag von Alkaloid, welchem gewöhnlich nur

noch wenige, äusserlich mit Alkaloid überzogene Harzklümpchen beigemengt sind. Dieser Niederschlag besteht seiner Hauptmasse nach aus *Nitroharmidin*, enthält jedoch, wenn die Salpetersäure chlorhaltig war, mehr oder weniger von einem anderen, neuen Alkaloide beigemengt; um aus ihm das Nitroharmidin in reinem Zustande darzustellen, verfährt man auf folgende Weise. Man übergiesst den Niederschlag mit heissem Wasser, und setzt diesem Gemenge so lange tropfenweise Chlorwasserstoffsäure hinzu, bis eine vollkommene Auflösung des Alkaloids erfolgt ist; diese Auflösung filtrirt man noch heiss, lässt sie erkalten und versetzt sie dann so lange mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, bis eine durch Ausscheidung von mikroskopischen Krystallen bewirkte Trübung darin entsteht. Man überlässt nun die Flüssigkeit eine Zeit lang der Ruhe, wobei sich der grösste Theil des Nitroharmidins als chlorwasserstoffsaures Salz in nadelförmigen Krystallen ausscheidet, eine etwa vorhandene kleine Menge des anderen oben erwähnten Alkaloids aber aufgelöst bleibt, filtrirt hierauf und wäscht die Krystalle mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure etwas aus. Um aus ihnen das Alkaloid abzuscheiden, löst man sie in kochendem Wasser und setzt der kochenden Lösung unter fortwährendem Umrühren tropfenweise Ammoniak zu; durch dieses wird das Nitroharmidin im ersten Augenblicke in gelben Flocken abgeschieden, ganz ähnlich wie es in kalten Lösungen geschieht, allein während in letzteren die Flocken lange Zeit ein gallertartiges Ansehen behalten und sich deshalb nur langsam auswaschen lassen, verwandeln sie sich in der kochenden Flüssigkeit sehr bald in feine Nadeln, welche sich sehr leicht auswaschen lassen. Das auf diese Weise erhaltene Produkt löst man nach dem Trocknen mit Hülfe von Wärme in starkem Alkohol, wobei gewöhnlich noch eine kleine Menge eines dunkelfarbigen flockigen Körpers zurückbleibt, filtrirt die alkoholische Lösung noch heiss und lässt sie langsam erkalten.

So erhält man das Nitroharmidin in seidenglänzenden Nadeln, deren Krystallform zu bestimmen jedoch ihrer Feinheit wegen unmöglich ist. Im Zustande vollkommener Reinheit hat es eine rein schwefelgelbe Farbe, allein nicht selten ist es durch einen kleinen Rückhalt der oben erwähnten flockigen Substanz etwas dunkelgelb gefärbt. In Wasser ist es bei der ge-

wöhnlichen Temperatur nur sehr wenig löslich, wenn aus Alkohol krystallisirtes Alkaloid damit übergossen wird; kocht man aber dieses mit Wasser, und filtrirt noch heiss, so trübt sich die Flüssigkeit beim Erkalten durch Ausscheiden eines Theils des aufgelöst gewesenen Alkaloids in sehr feinen Nadeln und es ist also das Nitroharmidin in kochendem Wasser viel löslicher, als in kaltem. Aus diesem Grunde bleibt auch beim Fällen der Auflösungen der Nitroharmidinsalze durch Ammoniak in der Siedhitze ein Theil des Alkaloids in der Flüssigkeit aufgelöst und setzt sich beim Erkalten nur theilweise wieder ab, weshalb auch hier wie bei den früher abgehandelten Alkaloiden bei den Untersuchungen der Salze die Mengen des Alkaloides zu gering ausfallen. In Bezug auf das Fällen der Salze des Nitroharmidins durch Alkalien habe ich hier noch zu erwähnen, dass aus kalten wässrigen Lösungen das Alkaloid sich in gelben, keine Spur von Krystallisation zeigenden gallertartigen Flocken ausscheidet, welche sich jedoch, wenn man sie längere Zeit in der alkalischen Flüssigkeit lässt, aus welcher sie gefällt wurden, darin allmählich in Nadeln umwandeln. In der durch Ammoniak gefällten Flüssigkeit, welche eine hellgelbe Farbe besitzt, fand ich nach 24 Stunden die Umwandlung nur zum kleinen Theile vor sich gegangen, es hatten sich aber ziemlich grosse Nadeln gebildet; in der durch Kali gefällten Flüssigkeit aber, welche eine mehr oder weniger gesättigte orangerothe Farbe besitzt, waren nach 24 Stunden alle Flocken in höchst feine Nadeln übergegangen.

Das *Nitroharmidin* ist, in kleinen Mengen auf die Zunge gebracht, geschmacklos, wahrscheinlich seiner geringen Löslichkeit in Wasser wegen; seine Salze besitzen einen schwachen, rein bittern Geschmack.

In Alkohol löst sich das Nitroharmidin, wie schon aus obiger Darstellungsmethode hervorgeht, in der Wärme in sehr viel bedeutenderer Menge als in der Kälte. Beobachtet man das Ausscheiden des Alkaloids aus der heiss bereiteten alkoholischen Lösung in einem auf eine Glasplatte gebrachten Tropfen der heissen Lösung, so bemerkt man oft zuerst die Bildung deutlich erkennbarer Oktaëder, welche jederzeit eine dunkler gelbe Farbe besitzen, als die später auftretenden Nadeln. Die Bildung dieser Oktaëder ist durch die schnelle Abkühlung der Flüssigkeit be-

dingt, und man erhält sie ebenfalls, wenn man eine kleine Menge heiss bereiteter alkoholischer Lösung in einer Probirröhre in Eiswasser stellt und durch Schütteln möglichst schnell erkaltet. Es entsteht dann anfangs ein pulverförmiger Niederschlag, bestehend aus in der Flüssigkeit schwimmenden oktaëdrischen Krystallen, sehr bald aber beginnt, selbst wenn die Temperatur der Flüssigkeit keine Veränderung erleidet, auch die Bildung von Nadeln und in Folge davon verschwinden allmählich die Oktaëder, so dass man endlich nur lauter nadelförmige Krystalle erhält. Versuchte ich die Flüssigkeit unmittelbar nach dem Ausscheiden der Oktaëder und vor dem Auftreten der Nadeln zu filtriren, so fand immer schon während des Filtrirens eine Bildung von Nadeln und wenigstens ein theilweiser Uebergang der Oktaëder in dieselben statt, so dass ich mich vergebens bemüht habe, die Oktaëder in reinem, zu weiteren Untersuchungen geeigneten Zustande zu erhalten. Ich kann daher nur mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das Nitroharmidin dimorph ist und unter verschiedenen Umständen in zweierlei Krystallform auftreten kann. Dass die oktaëdrischen Krystalle nicht etwa eine Verbindung des Alkaloides mit Alkohol sind, dagegen spricht der Umstand, dass sie auch ohne Beihülfe von Alkohol erhalten werden können. Setzt man nämlich einer kochendheissen Lösung eines Nitroharmidinsalzes eine geringe, zur Ausfällung des Alkaloides nicht hinreichende Menge sehr verdünnten Ammoniaks hinzu, so entsteht gewöhnlich im ersten Augenblicke eine, durch Ausscheidung eines pulverförmigen Niederschlags von dunkelgelber Farbe bewirkte milchige Trübung, in welcher ich zuweilen deutliche Oktaëder unter dem Mikroskope erkennen konnte; auch in diesem Falle jedoch hat diese Form des Nitroharmidins nur eine geringe Beständigkeit und bald wandelt sich der pulverförmige Niederschlag anfänglich scheinbar in Flocken und dann in Nadeln um, indem er dabei zugleich eine bedeutend hellere Farbe annimmt. Beständige oktaëdrische Krystalle erhielt ich zuweilen beim Abkühlen der heiss filtrirten Flüssigkeiten, aus welchen Nitroharmidin durch einen Ueberschuss von Alkali kochend gefällt worden war, allein auch dann nicht in reinem Zustande, sondern entweder mit Nadeln oder mit einer flockigen Substanz gemengt, von welcher es mir nicht gelang sie zu trennen. Dabei aber treten sie zuweilen als rechtwinklige

quadratische Tafeln auf, welche deutlich durch Abstumpfung der Endecken eines Oktaëders entstanden sind, und daraus glaube ich schliessen zu dürfen, dass diese zweite, so wenig beständige Krystallform des Nitroharmidins ein Quadratoktaëder ist. Bei diesen mikroskopischen Untersuchungen über die Krystallisation des Nitroharmidins beobachtete ich nicht selten auch haarförmige, mannigfach gekrümmte, gewundene und durcheinandergewirrte Krystallisationen, ich muss es aber dahingestellt sein lassen, ob diese nur unvollständig ausgebildete Nadeln sind, oder vielleicht noch einer dritten Krystallform angehören.

In Aether ist das Nitroharmidin nur wenig löslich; eine kalte gesättigte alkoholische Lösung desselben wird durch Aether nicht gefällt.

In Steinkohlenöl, sowohl den flüchtigsten als den weniger flüchtigen Bestandtheilen desselben ist das Nitroharmidin in der Siedhitze in beträchtlicher Menge löslich, und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten zum grössten Theile wieder in nadelförmigen Krystallen aus, so dass man sich dieser Körper eben so gut zum Umkrystallisiren bedienen kann, als des Alkohols.

In Steinöl ist das Nitroharmidin in der Siedhitze ziemlich bedeutend löslich, und scheidet sich daraus beim Erkalten, wenn das Alkaloid vollkommen rein war, so vollständig wieder aus, dass das Steinöl ganz farblos erscheint und nur noch Spuren von Alkaloid aufgelöst behält. Die Krystalle sind theils eben solche Nadeln, wie sie aus Alkohol erhalten werden, theils aber beobachtete ich kürzere, blattartige, mit ihren Seitenflächen aneinandergereihte Prismen. Eine krystallinische Verbindung des Steinöls mit dem Nitroharmidin erhielt ich dabei nicht.

Aus Salmiaklösung treibt das Nitroharmidin selbst beim Kochen damit nur wenig und allmählich Ammoniak aus.

Mit den Säuren bildet das Nitroharmidin hellgelbe Salze.

Die Analyse des Nitroharmidins, welche auf die in meiner Abhandlung über die Zusammensetzung der Harmala-Alkaloide beschriebene Weise ausgeführt wurde, und welche die nächste Veranlassung zu dieser Revision war, gab mir folgende Resultate:

I. 1,097 Grm. aus Alkohol krystallisirtes Alkaloid gaben 2,438 Grm. Kohlensäure im Kaliapparate und 0,006 Grm. im Kalirohre, also zusammen 2,444 Grm.; im Chlorcalciumrohre

wurde 0,414 Grm. Wasser erhalten, dessen grösste Menge in der ersten Kugel sich angesammelt hatte und vollkommen neutral war. Diese Mengen entsprechen 0,6673 Grm. oder 60,83 p. C. Kohlenstoff und 0,0460 Grm. oder 4,19 p. C. Wasserstoff.

II. 1,183 Grm. desselben Präparates gaben im Kaliapparate 2,618 Grm. und im Kalirohre 0,015 Grm., also zusammen 2,633 Grm. Kohlensäure; und im Chlorcalciumrohre 0,454 Grm. Wasser. Diese Mengen entsprechen 0,7189 Grm. oder 60,77 p. C. Kohlenstoff und 0,0504 Grm. oder 4,26 p. C. Wasserstoff.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,371 Grm. mit Natronkalk verbrannt 0,944 Grm. Platinsalmiak, was 0,0593 Grm. oder 16,00 p. C. Stickstoff entspricht.

Vergleicht man diese Zahlen mit den nach der Formel $C_{26}H_{22}N_6O_6$ berechneten, so ergiebt sich für Kohlenstoff und Wasserstoff eine fast vollkommene und für den Stickstoff eine hinreichende Uebereinstimmung, um diese Formel als die richtige zu betrachten.

		In 100 Theilen:		
		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
C_{26}	1953,12	60,74	60,83	60,77
H_{22}	137,28	4,27	4,19	4,26
N_6	525,18	16,33	16,00	
O_6	600,00	18,66		
	3215,58	100,00		

Das Nitroharmidin unterscheidet sich also vom Nitroharmalidin blos dadurch, dass dem letzteren durch weitere Einwirkung der Salpetersäure noch zwei Aequivalente Wasserstoff entzogen worden sind, und so wie das Nitroharmalidin zu betrachten ist als Harmalin, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch $\overset{....}{N}$ ersetzt ist, so kann das Nitroharmidin als in gleicher Beziehung zum Harmin stehend angesehen werden, obgleich es aus demselben meinen bisherigen Erfahrungen zufolge nicht hervorgebracht werden kann. Der Ansicht von Berzelius zufolge ist das Nitroharmidin als salpetrigsaures *Harmidénoxyd-Ammoniak* zu betrachten, wornach seine rationelle Formel $(C_{26}H_{16}N_4O_3 + \overset{...}{N})\,NH_3$ und sein Symbol nihdAk sein würde.

Salze des Nitroharmidins.

Chlorwasserstoffsaures Nitroharmidin. Man erhält dieses Salz am leichtesten in fester Form auf die schon bei der Darstellung des Alkaloides angegebene Weise, indem man nämlich eine Auflösung des Alkaloides in Essigsäure oder auch eine in der Wärme durch wenige Tropfen Chlorwasserstoffsäure bereitete Lösung desselben mit einem Ueberschusse von concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt. Das chlorwasserstoffsaure Nitroharmidin ist schon in verdünnter Chlorwasserstoffsäure schwer löslich und es beginnt daher bald eine Ausscheidung desselben in feinen Nadeln; diese nimmt rasch zu und es erstarrt dadurch bei einigermassen concentrirten Lösungen die ganze Flüssigkeit zu einem breiartigen Magma, welches man nach einiger Zeit auf ein Filter bringt, und durch Auswaschen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure von der möglicherweise noch fremdartige Körper enthaltenden Mutterlauge trennt. Man presst hierauf das Filter zwischen Fliesspapier, löst das Salz in kochendem Alkohol, digerirt die Lösung mit Blutkohle, filtrirt und lässt sie erkalten, wobei das Salz in nur wenig gelblich gefärbten Nadeln anschiesst. Ein auf diese Weise mit aller Sorgfalt bereitetes und über Schwefelsäure bei der gewöhnlichen Temperatur getrocknetes Salz gab mir von 0,578 Grm. 0,245 Grm. Chlorsilber, welche 0,06228 Grm. oder 10,78 p. C. Chlorwasserstoffsäure entsprechen. Daraus folgere ich, dass dieses Salz, ganz so wie die entsprechenden Salze des Harmalins und Harmins vier Atome Wasser enthält und folgende procentische Zusammensetzung besitzt:

		In 100 Th. Berechn.	Gefund.
1 At. Nitroharmidin	3215,58	78,02	
1 At. Chlorwasserstoffsäure	455,76	11,06	10,78
4 At. Wasser	449,92	10,92	
	4121,26	100,00	

Weitere Analysen dieses Salzes auszuführen, hielt ich für überflüssig, indem ich keinerlei Zweifel hege weder über seine Zusammensetzung noch über die des Alkaloides, zu deren Controle sie dienen könnten.

Mit Platinchlorid bildet das chlorwasserstoffsaure Nitroharmidin ein Doppelsalz, welches man in nadelförmigen oder blatt-

artigen Prismen erhält, wenn man einer kochenden verdünnten Lösung des chlorwasserstoffsauren Alkaloides tropfenweise eine Lösung von Platinchlorid zusetzt. Das Doppelsalz ist so schwer löslich, dass aus der kochend heiss filtrirten Flüssigkeit sich beim Erkalten nichts mehr ausscheidet.

Mit Quecksilberchlorid bildet das chlorwasserstoffsaure Nitroharmidin ein Doppelsalz, welches sich beim Zusammenmischen kalter Lösungen in gelatinösen Flocken ausscheidet. Bringt man dagegen sehr verdünnte kochende Lösungen zusammen, so bleiben sie klar und erst beim Erkalten scheidet sich ein hellgelbes Doppelsalz in feinen, mikroskopischen, büschelförmig vereinigten Nadeln aus.

Bromwasserstoffsaures Nitroharmidin erhält man, wenn man einer Lösung des essigsauren Alkaloides eine Lösung von Bromkalium oder Bromnatrium zusetzt, wobei sich das Salz je nach der Concentration der Lösung entweder sogleich oder nach einiger Zeit als gelbe, seidenglänzende Nadeln ausscheidet.

Jodwasserstoffsaures Nitroharmidin wird wie das vorhergehende Salz gebildet, allein es findet dabei unter gewissen, noch genauer zu ermittelnden Bedingungen zugleich die Ausscheidung eines bräunlichen, gallertartigen Körpers statt, welcher wahrscheinlich eine weiter unten zu beschreibende Verbindung von Jod mit Nitroharmidin ist.

Cyanwasserstoffsaures Nitroharmidin oder eine Verbindung des Cyanwasserstoffs mit dem Nitroharmidin, wie sie das Harmalin und Nitroharmalidin eingehen, gelang mir nicht darzustellen, allein das cyanwasserstoffsaure Nitroharmidin bildet sehr beständige Doppelsalze mit Eisencyanür und Eisencyanid. Das Cyanürdoppelsalz scheidet sich beim Verdunsten kalter concentrirter Lösungen in gallertartigen Flocken aus, tröpfelt man aber eine Lösung von Kaliumeisencyanür in eine kochende Lösung eines Nitroharmidinsalzes oder in eine kalte, aber sehr verdünnte saure Lösung desselben, so scheidet sich die Doppelverbindung in hellbraunen prismatischen, mikroskopischen Krystallen aus, welche selbst in der Kochhitze nur sehr wenig löslich in Wasser sind. Das Cyaniddoppelsalz erhält man auf gleiche Weise mit Hülfe des Kaliumeisencyanids, allein es ist in der Siedhitze viel löslicher als das Cyanürsalz und scheidet sich erst beim Erkalten in gelben körnigen Krystallen aus. Auch mit Cyanqueck-

silber bildet das cyanwasserstoffsaure Nitroharmidin ein Doppelsalz, welches sich in gelben prismatischen Krystallen aus einer kochend mit einer Lösung von essigsaurem Nitroharmidin versetzten Lösung von Cyanquecksilber beim Erkalten ausscheidet. Versetzt man die von den Krystallen abfiltrirte Mutterlauge mit Ammoniak, so bildet sich ein voluminöser flockiger Niederschlag, welcher, wenn man die Fällung in der Siedhitze vornimmt, die Form feiner, hellgelber Nadeln annimmt. Bei verschiedenen damit angestellten Analysen fand ich in dieser Verbindung zwischen 23 und 27 p. C. Quecksilberoxyd, und einmal deutliche Anzeichen eines Cyangehaltes; da jedoch ohne die genaue Bestimmung des Alkaloidgehaltes die Analyse dieser Verbindung nicht als vollständig betrachtet werden kann, und diese noch weitere Versuche erheischt, so muss ich mich vorläufig mit diesen wenigen Angaben begnügen, und es dahingestellt sein lassen, ob dieser Körper nur eine Verbindung des Alkaloides mit Quecksilberoxyd ist, oder ob er eine complicirtere Zusammensetzung hat. Bei dem grossen Interesse, welches derartige Verbindungen darbieten, werde ich nicht ermangeln, später auf sie zurückzukommen und auch das Verhalten anderer Alkaloide in dieser Hinsicht zu untersuchen.

Rhodanwasserstoffsaures Nitroharmidin scheidet sich beim Zusammenmischen verdünnter kalter Lösungen von Nitroharmidinsalzen und Rhodankalium in überaus feinen, ziemlich farblosen Krystallnadeln aus; heisse Lösungen bleiben dabei klar und setzen erst beim Erkalten sehr lange haarförmige Nadeln ab.

Schwefelsaures Nitroharmidin. 1. Neutrales Salz. Man erhält es, wenn man frisch gefälltes Alkaloid mit warmem Wasser anrührt, dem Gemenge eine zur Auflösung nicht hinreichende Menge Schwefelsäure zusetzt, filtrirt und nun erkalten lässt, wobei sich das Salz in hellgelben Nadeln ausscheidet. 2. Saures Salz. Zu der vom neutralen Salze abfiltrirten Mutterlauge setzt man einen grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure hinzu und überlässt die dadurch warm gewordene Flüssigkeit der Ruhe, wobei sich das Salz in hellgelben Nadeln ausscheidet.

Salpetersaures Nitroharmidin ist schon in Wasser schwer löslich, noch viel schwerlöslicher aber in verdünnter Salpetersäure, weshalb auch alle Lösungen anderer Salze des Nitroharmidin durch Salpetersäure sehr bald gefällt werden. Das Salz

scheidet sich dann gewöhnlich zuerst in sehr hellgelben Nadeln aus, welche jedoch, wenn sie in der sauren Flüssigkeit bleiben, sich allmählich in körnige rhomboëdrische dunkler gelb gefärbte Krystalle umwandeln. Ein eigenthümlich krystallisirtes Produkt erhält man, wenn man frisch gefälltes Alkaloid mit Wasser von der gewöhnlichen Temperatur anrührt, diesem Gemenge zuerst einige wenige, zur Auflösung nicht hinreichende Tropfen Salpetersäure, dann aber verdünntes Ammoniak vorsichtig bis zur beginnenden Ausscheidung von Alkaloid zusetzt, nun filtrirt und die Flüssigkeit der Ruhe überlässt. Dabei scheidet sich allmählich eine kleine Menge einer tiefgelben Substanz aus, welche sich unter dem Mikroskop als lange, mannigfach gekrümmte, gewundene, gedrehte und in einander verflochtene, büschelförmig von einem gemeinschaftlichen Centro ausgehende Bänder darstellt. Setzt man zu der von ihnen abfiltrirten Flüssigkeit von neuem unter Umrühren so lange tropfenweise höchst verdünntes Ammoniak hinzu, bis sie bleibend trübe geworden ist, ohne jedoch einen sichtbaren Niederschlag zu enthalten, so scheidet sich beim Stehen eine neue Menge dieses bandförmigen Körpers aus, und sogar als ich einmal so viel Ammoniak zugesetzt hatte, dass ein geringer Niederschlag sichtbar war, verwandelte sich dieser bald in den bandartigen Körper, während gleichzeitig noch viel mehr davon sich ausschied, nur waren die so schnell gebildeten Bänder zwar eben so kraus und lockig, aber weit feiner und mehr fadenförmig als die allmählich entstandenen. In Wasser ist diese Substanz etwas löslich, wovon man beim Auswaschen sich zu überzeugen Gelegenheit hat, denn wie lange man auch dieses fortsetzt, immer erhält man ein schwach gelbgefärbtes Waschwasser, welches sich mit Ammoniak trübt und einen geringen Niederschlag absetzt. Bei diesem fortgesetzten Auswaschen mit kaltem Wasser konnte ich keine Formveränderung des Präparates bemerken, kocht man es aber mit Wasser, so ändert es sich sehr bald in ein nadelförmiges Produkt um, während ein Theil davon sich auflöst und aus der von den Nadeln abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt werden kann. Bei der gewöhnlichen Temperatur wird es weder von Ammoniak, noch von Aetzkalilösung verändert, was wahrscheinlich seiner geringen Löslichkeit in Wasser zuzuschreiben ist; unter Mitwirkung von Wärme aber wird es durch alkalische Flüssigkeiten in Nadeln

verwandelt. In Alkohol ist es in der Wärme ziemlich leicht löslich und scheidet sich bei und nach dem Erkalten wenigstens theilweise unverändert wieder ab, obgleich nicht in so charakteristischer Form, wie man es aus wässrigen Lösungen erhält. Alles dies liess mich vermuthen, dass ich es hier mit einem basisch-salpetersauren Salze des Nitroharmidin zu thun habe, und diese Meinung bestätigte sich dadurch, dass, als ich eine etwas grössere Menge der fraglichen Substanz mit einer Auflösung von Aetzstrontian kochte, die abfiltrirte Flüssigkeit unter Zutritt von Kohlensäure zur Trockne verdampfte, und den Rückstand mit wenig Wasser auszog, in dem Filtrate durch Schwefelsäure ein bedeutender Niederschlag entstand. Eine quantitative Untersuchung dieser Verbindung, welche ich nur aus der Lösung der salpetersauren, nicht aber des chlorwasserstoffsauren und essigsauren erhalten konnte, habe ich deshalb nicht vorgenommen, weil mir keine hinreichende Menge davon zu Gebote stand und ich auch für die Reinheit des Präparates keine hinreichende Garantie hatte; ich muss daher diesen so wie mehrere andere interessante Punkte im Verhalten der Salze des Nitroharmidin auf eine spätere Zeit verschieben.

Essigsaures Nitroharmidin. Löst man Nitroharmidin in einem kochenden Gemische von Alkohol und concentrirter Essigsäure, worin es leicht löslich ist, und überlässt diese Auflösung der Ruhe, so bilden sich in ihr nach einiger Zeit gelbe durchsichtige, regelmässige (oktaëdrische?) und gut ausgebildete Krystalle, welche eine Verbindung des Alkaloides mit Essigsäure sind. Diese Krystalle trüben sich schon, wenn man sie nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge mit Wasser abspült, und beim längeren Liegen in Wasser zersetzen sie sich allmählich, indem ein Theil davon sich auflöst und Nitroharmidin sich ausscheidet. Beim Kochen mit Wasser geht diese Zersetzung sehr schnell durch die ganze Masse der Krystalle vor sich, welche dann, wenn sie auch theilweise ihre äussere Form beibehalten, in ein Haufwerk feiner Nadeln von Nitroharmidin umgewandelt sind. Mit dieser Zersetzung des essigsauren Salzes, welche an das Zerfallen mancher Metallsalze in saure und basische Verbindungen erinnert, steht der Umstand im Zusammenhange, dass aus einer wässrigen Lösung des Nitroharmidin in Essigsäure sich beim Einkochen der Lösung, sobald sie eine

gewisse Concentration erreicht hat, Alkaloid in nadelförmigen Krystallen ausscheidet, ähnlich wie dies auch beim Harmin der Fall ist.

Chromsaures Nitroharmidin. Lösungen von Nitroharmidinsalzen geben sowohl mit neutralem als mit saurem chromsauren Kali krystallinische Niederschläge der entsprechenden chromsauren Verbindungen, welche beim Erhitzen im trocknen Zustande dieselben Erscheinungen zeigen, welche ich beim chromsauren Harmalin beschrieben habe. Das Resultat dieser Zersetzung ist ein gelbes, vom Nitroharmidin verschiedenes Alkaloid, das ich jedoch bis jetzt in zu geringer Menge erhalten habe, um weitere Untersuchungen damit anstellen zu können.

Anderweitige Verbindungen des Nitroharmidin.

Nitroharmidin und Silberoxyd.

Das Silberoxyd geht mit dem Nitroharmidin eine Verbindung ein, welche sehr viel Aehnlichkeit mit der beim Nitroharmalidin beschriebenen hat. Man erhält sie als dunkel orangerothe, ziemlich durchsichtige Gallerte, wenn man einer vollkommen neutralen Lösung von salpetersaurem Nitroharmidin eine Silberlösung zusetzt, welche auf die bei der entsprechenden Nitroharmalidinverbindung angegebene Weise bereitet ist. Gleich dieser letztern zieht sich auch diese Gallerte beim Trocknen zu festen braunrothen amorphen Stücken zusammen, welche in ihrem Ansehen viel Aehnlichkeit mit dem compacten sogenannten amorphen Phosphor haben.

Nitroharmidin und Jod.

Jodnitroharmidin.

Das Nitroharmidin vermag sich mit dem Jod direct zu verbinden, ohne dabei irgendwie in seiner Zusammensetzung verändert zu werden. Das dadurch entstehende Jodnitroharmidin liefert ein neues Beispiel der vor einer Reihe von Jahren zuerst von Pelletier entdeckten Art von Verbindungen, und zwar ein um so interessanteres, als einerseits keinerlei Nebenprodukte bei seiner Bildung eine Rolle spielen, andererseits aber der neue Körper sehr leicht wieder vollständig in Jod und unverändertes Nitroharmidin zerfällt werden kann. Man erhält diesen Körper,

wenn man Lösungen von Nitroharmidin und von Jod in Alkohol oder in Steinkohlenöl zusammenbringt; selbst wenn die Lösungen kochend heiss sind, findet augenblicklich eine Ausscheidung eines krystallinischen Produktes statt. Am besten verfährt man so, dass man der heissen Lösung des Alkaloides in Steinkohlenöl so lange eine Lösung von Jod in Steinkohlenöl zusetzt, bis ein durch die purpurrothe Farbe der Flüssigkeit erkennbarer Ueberschuss von Jod vorhanden ist, dann sogleich filtrirt und mit Steinkohlenöl auslaugt. Das so erhaltene Jodnitroharmidin bildet ein lockeres wolliges Haufwerk mikroskopischer Nadeln von gelbbrauner Farbe; es ist in Wasser, Alkohol, Aether und Steinkohlenöl in der Kälte so gut als unlöslich, und auch in der Wärme nur höchst wenig löslich. Es kann ohne Zersetzung bis 100° erhitzt werden, sowohl in trocknem Zustande, als auch beim Kochen mit Wasser; bei fortgesetztem Kochen mit Alkohol zersetzt es sich aber ganz allmählich so, dass eine geringe Menge Jod mit den Dämpfen des Alkohols entweicht und Nitroharmidin frei wird. Viel schneller und vollkommen findet dieses Zerfallen in Jod und Nitroharmidin statt, wenn man die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure kocht; es löst sich dann bald alles zu einer braungelben Flüssigkeit auf, und es entweicht ziemlich bald alles Jod als solches mit der charakteristischen Farbe seiner Dämpfe, während in der Lösung nichts als reines schwefelsaures Nitroharmidin nebst überschüssiger Schwefelsäure zurückbleibt. Dieses Verhaltens habe ich mich zur Analyse der Verbindung bedient, welche mir folgende Resultate geliefert hat.

0,422 Grm. der lufttrocknen Verbindung wurden in einer Retorte mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und so lange destillirt, bis nicht nur alle Joddämpfe verschwunden waren, sondern auch das übergehende Wasser nicht mehr von etwas aufgelöstem Jod gelblich gefärbt war. Das in einem mit Eis umgebenen Kolben aufgefangene Destillat wurde nun so lange mit einer titrirten Auflösung von unterschwefligsaurem Natron versetzt, bis sie vollkommen entfärbt war, und auf diese Weise die Menge des aufgefangenen Jods bestimmt, welche 0,205 Grm. oder 48,58 p. C. betrug. Ein zweiter Versuch gab von 0,426 Grm. Substanz 0,208 Grm. oder 48,82 p. C. Jod. Diese Mengen entsprechen ziemlich genau zwei Doppelatomen Jod auf ein Atom Nitroharmidin, und bei der Vergleichung der berechneten Zahlen

mit den gefundenen ergiebt sich eine hinreichende Uebereinstimmung, um dies Verhältniss als die wahre Zusammensetzung zu betrachten.

		In 100 Theilen.		
		Berechn.	Gefund.	
			I.	II.
1 At. Nitroharmidin	3215,58	50,34		
2 Doppelatome Jod	3171,98	49,66	48,58	48,82
	6387,56	100,00		

Bei einem synthetischen, mit gleichen Gewichtsmengen von Nitroharmidin und Jod angestellten Versuche erhielt ich nahezu eine der Berechnung entsprechende Menge Jodnitroharmidin, und dies ist eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit des obigen Verhältnisses sowohl, als auch dafür, dass bei der Bildung des Jodnitroharmidins keinerlei Nebenprodukte eine Rolle spielen.

Man könnte diesen Körper als Nitroharmalidin betrachten, in welchem zwei Aequivalente Wasserstoff gegen zwei Aequivalente Jod ausgetauscht worden sind, und von dieser Ansicht ausgehend wollte ich versuchen, ob es nicht gelänge, durch Hülfe von Schwefelwasserstoff das Jod darin wiederum gegen Wasserstoff auszutauschen und auf diese indirecte Weise Nitroharmidin in Nitroharmalidin überzuführen. Meine Bemühungen sind jedoch in dieser Hinsicht erfolglos gewesen, eben so wie es mir nicht gelingen wollte, Nitroharmidin direct durch Schwefelwasserstoff in seiner Zusammensetzung zu verändern. Ammoniumsulfhydrat scheint bei der gewöhnlichen Temperatur gar nicht auf das Jodnitroharmidin einzuwirken, kochend aber wird dieses sehr schnell in Nitroharmidin übergeführt. Ganz eben so verhalten sich übrigens auch Aetzkalilösung und Ammoniak.

Gegen Chlorwasserstoffsäure scheint sich das Jodnitroharmidin als eine Base zu verhalten; es nimmt nämlich beim Uebergiessen damit augenblicklich eine schwarze Farbe an, und durch das Mikroskop erkennt man, dass dabei die Nadeln des Jodnitroharmidin sich mit noch sehr viel feineren Nadeln einer dunkelgefärbten Verbindung überkleiden. In einem Tropfen auf einer Glasplatte dunstet dabei bald Jod ab und es bleibt endlich wenigstens grossentheils nur chlorwasserstoffsaures Nitroharmidin zurück, was an das gleiche Verhalten des Hydrocyanharmalidin erinnert. Uebergiesst man Jodnitroharmidin mit Alkohol und

Chlorwasserstoffsäure, so löst es sich beim Erhitzen leicht darin vollkommen zu einer brandgelben Flüssigkeit auf, welche beim Erkalten durch Ausscheiden höchst feiner, langer, haarförmiger, schwarzer, mikroskopischer Krystalle fast ganz erstarrt. Ein krystallinisches Produkt, theils in Nadelform, theils als rundliche Körner, beide von schwarzer Farbe, erhält man ferner, wenn man einer alkoholischen Lösung von chlorwasserstoffsaurem Nitroharmidin alkoholische Jodlösung zusetzt; ob aber diese schwarzen Produkte in der That das chlorwasserstoffsaure Salz des Jodnitroharmidin sind, oder einer andern Klasse von Körpern angehören, wird erst eine weitere ausführliche Untersuchung über das in vieler Hinsicht so interessante Jodnitroharmidin zeigen, für welche es mir für den Augenblick an dem nöthigen Materiale fehlt. Mit andern Säuren konnte ich bisher keine analogen Verbindungen hervorbringen.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Jodnitroharmidins zur Cyanwasserstoffsäure und zur Essigsäure. In concentrirter alkoholischer Cyanwasserstoffsäure löst es sich bei der gewöhnlichen Temperatur schon in bedeutender Menge, und bildet damit eine nur wenig gelblich gefärbte Lösung, aus welcher sich beim Verdunsten eines Tropfens auf einer Glasplatte ein rothbrauner krystallinischer Körper ausscheidet, den man für unverändertes Jodnitroharmidin zu halten geneigt sein könnte. Bereitet man aber durch Hülfe von Wärme eine gesättigte Auflösung, so bilden sich in dieser beim Erkalten rubinrothe prismatische, nicht mehr mikroskopische Krystalle, welche, wie mir eine damit auf die oben angegebene Weise ausgeführte Bestimmung des Jodgehaltes zeigte, eine bedeutend geringere Menge davon enthalten. Diese Krystalle sind also offenbar ein ganz anderer Körper, welcher, eben so wie der beim Verdunsten der Cyanwasserstoffsäure sich ausscheidende, ein genaueres Studium verdient. Concentrirte Essigsäure löst in der Siedhitze ebenfalls Jodnitroharmidin in reichlicher Menge auf, und bildet damit eine braune Lösung, aus welcher sich beim Erkalten dunkelgefärbte Krystalle ausscheiden.

Brom und Chlor scheinen sich nicht direct mit dem Nitro-
rmidin verbinden zu können, sondern wirken zersetzend darauf
ı und es entstehen dabei Produkte, welche ich in einem be-
ndern Kapitel ausführlicher beschreiben werde.

(Fortsetzung folgt.)

LXXVII.

Ueber die Zusammensetzung des Thymianöls.

Von

A. Lallemand.

(*Compt. rend.* Sept. 1853, p. 498.)

Die nähern Bestandtheile der ätherischen Oele lassen sich
t nur durch fractionirte Destillation trennen, und auch hierdurch
ır unvollkommen, wenn ihre Siedepunkte einander nahe liegen.
es ist der Fall bei dem *Thymianöl;* dasselbe setzt mit der
it eine kleine Quantität Stearopten ab, welches zur Hälfte das
l bildet und dessen Gegenwart bei den bisherigen Untersu-
ungen trotz seiner grossen Menge übersehen worden ist.

Dieses Stearopten, das der Kürze wegen *Thymol* genannt
rden soll, ist eine durch seine Eigenschaften wohl charakteri-
te Verbindung. Man erhält es durch Verdunsten seiner alko-
lischen Lösung leicht in durchscheinenden rhomboidalen Ta-
ln krystallisirt. Bisweilen scheidet es sich auch aus dem Oel
Form schiefer Prismen mit rhombischer Basis aus, deren
umpfe Kanten abgestumpft sind, und die, wie sich aus der
essung der Winkel ergiebt, dem monoklinoëdrischen System
gehören. Das Thymol hat einen schwachen Thymiangeruch
ıd einen äusserst piquanten, pfefferartigen Geschmack; es
hmilzt bei 44° C. und destillirt unverändert bei einer con-
anten Temperatur von 230° C. Es kann bei gewöhnlicher
emperatur sehr lange flüssig bleiben, geht jedoch in den festen
istand wieder über, wenn man Bruchstücke der festen Masse

hineinbringt. Diese Eigenschaft, flüssig zu bleiben, ist eine der Ursachen, welche die Entdeckung des Thymols unter den Destillationsprodukten verhinderte. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser, kann jedoch durch letzteres aus der alkoholischen Lösung nicht gefällt werden. Rotationsvermögen besitzt es nicht, aber im festen Zustande verhält es sich in Folge seines krystallinischen Gefüges wie die doppeltbrechenden Mittel gegen polarisirtes Licht. Die Formel ist, wie sich aus 5 übereinstimmenden Analysen und auf 4 Volumina Dampf bezogen ergab, $C_{20}H_{14}O_2$; dieselbe unterscheidet sich also von der des Camphers der Laurineen nur durch ein Minus von 2 Aequiv. Wasserstoff.

Das Thymol färbt Lakmus nicht, kann sich jedoch mit kaustischem Kali und Natron verbinden. Es löst sich bei geringer Temperaturerhöhung in concentrirter Schwefelsäure; beim Erkalten gesteht das Gemisch zu einer krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Masse. Die mit kohlensaurem Blei- oder Baryt gesättigte Lösung bildet beim Verdunsten Salzkrusten, die aus einer Lösung von absolutem Alkohol krystallisiren. Mittelst eines dieser beiden Salze erhält man leicht alle übrigen thymolschwefelsauren Verbindungen und die Thymolschwefelsäure (*acide sulphothymique*) selbst; jene haben die Formel $C_{20}(H_{13}S_2O_5)O_2 + RO$, die Säure entsteht demnach wie alle analogen Doppelsäuren durch Verbindung von 1 Aeq. Thymol mit 2 Aeq. Schwefelsäure.

Chlor verbindet sich im diffusen Lichte energisch mit dem Thymol, es entwickelt sich Salzsäure und nach Beendigung der Reaction erhält man eine klebrige, gelbliche Flüssigkeit von anhaftendem campherähnlichen Geruch; ihre Formel ist

$$C_{20}H_8Cl_6O_2.$$

Salpetersäure wirkt ebenfalls kräftig auf Thymol und verharzt dasselbe; setzt man die Einwirkung bis zum Verschwinden der harzigen Masse fort, so krystallisirt eine grosse Menge Oxalsäure.

Die Eigenschaft des Thymols, sich mit kaustischem Kali und Natron zu verbinden, giebt ein Mittel, dasselbe im Thymianöl nachzuweisen und von den übrigen Bestandtheilen zu trennen.

Doveri fand, dass das Oel bei der Destillation zwei Flüskeiten liefert; die eine siedet zwischen 175 und 180° C., die dere zwischen 225 und und 235° C.; die letztere besteht fast r aus Thymol, und bringt man einige Stückchen festes Thyol in dieselbe, so gesteht sie in wenigen Tagen. Der zwischen 5° und 225° übergehende Theil enthält von derselben Substanz ch über ein Drittel seines Gewichts; man gewinnt sie durch handlung mit einer concentrirten Lösung von kaustischem tron. Das Stearopten löst sich, und nach dem Abgiessen s aufschwimmenden Oels verdünnt man mit Wasser und sätt mit Salzsäure; das sich flüssig abscheidende Thymol erstarrt kurzer Zeit.

Der flüssigste Theil des Oels enthält auch noch eine beichtliche Menge Thymol, das man auf dieselbe Weise abheidet. Die vollständige Reinigung des ersteren gelingt nur rch wiederholte Destillation mit kaustischem Kali. Man erhält einen farblosen Kohlenwasserstoff von angenehmem Thymianruch, welcher bei 165° siedet.

Das Thymen ist dem Terpenthinöl isomer; seine Dämpfe ben dieselbe Dichtigkeit; es verbindet sich mit Salzsäure und ebt einen flüssigen Campher, welcher mit der festen Chlorsserstoffverbindung des Camphens gleiche Zusammensetzung t. Das Thymen und seine Verbindung drehen wenigstens nach r Reinigung die Polarisationsebene nicht.

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich, dass das Thyianöl hauptsächlich zwei Bestandtheile enthält, das Thymen, nen mit dem Terpenthinöl isomeren Kohlenwasserstoff, und s Thymol, von welchem man annehmen kann, dass es durch bstitution aus ersterem entsteht, indem das Thymen 4 Aeq. uerstoff aufnimmt und 2 Aeq. Wasser abgiebt:

$$C_{20}H_{16} + O_4 = C_{20}H_{14}O_2 + 2HO.$$

Zu demselben Molecular-Typus gehören folgende Verbinngen:

$C_{20}H_{16}$	Thymen,
$C_{20}(H_{14}O_2)$	Thymol,
$C_{20}(H_8Cl_6O_2)$	gechlortes Thymol,
$C_{20}[H_{13}(S_2O_5)O_2]$	wasserfreie Thymol-Schwefelsäure.

Die Formel des sauerstoffhaltigen flüssigen Bestandtheils des Kümmelöls ist nach der Correction Gerhardt's mit der des Thymols identisch; letzteres würde also dem Carvacrol isomer sein. —

LXXVIII.

Ueber das Chinawachs.

Von

Hanbury.

(*Journ. de Pharm. et de Chim.* Aug. 1853, pag. 136.)

(Im Auszug.)

Das Chinawachs, welches gleichzeitig unter dem Namen weisses Insectenwachs (*cire blanche d'insecte*), japanesisches Wachs etc. im Handel vorkommt, ist, obgleich es eines der interessantesten aus China stammenden Produkte ist, fast nur dem Namen nach bekannt. Brodie hat die wesentlichsten chemischen Eigenschaften beschrieben, allein über Ursprung, Bereitung und industrielle Anwendung desselben wissen wir nur wenig. Es besitzt die ausserordentliche Weisse und den Glanz des Wallraths, schmilzt aber erst bei 83°, wodurch es zu technischen Zwecken sehr brauchbar wird. Es ist übrigens nicht ein rein vegetabilisches Exsudat, wie z. B. das Wachs von *Myrica cerifera*, sondern das durch den Stich eines Insectes (einer neuen Coccus-Art) hervorgebrachte Secretionsprodukt gewisser Bäume. Man hat es vielfach mit andern Produkten verwechselt, z. B. mit dem sogenannten *weissen Lack* (*laque blanche*), der Secretion von *Coccus ceriferus*, ferner mit den von *Flata limbata*, *Flata nigricornis* etc. gelieferten Substanzen. Allein der weisse Lack ist spröder und halbdurchscheinend, schmilzt bei 62°, löst sich in Alkohol und Aether und wird durch fixe Alkalien unvollständig verseift. Die wachsartige Substanz von *Flata limbata* ist in Wasser leicht löslich und schmilzt nicht, sondern brennt und zersetzt sich beim Erhitzen.

William Lockart, der eine Reise durch China unternahm, hat eine Probe des rohen Chinawachses nach London geschickt; dasselbe enthielt noch das Insect, durch welches es hervorgebracht wird, in verschiedenen Stufen der Entwicklung, und war zum Theil noch in der Baumrinde incrustirt. Westwood, der die Proben untersuchte, fand, dass das Insect eine neue Coccus-Art sei, und schlägt für dasselbe den Namen *Coccus sinensis* vor. Das Wachs selbst bildet um den Zweig herum eine weisse, sammetartige, fasrige Decke, die ungefähr $^{2}/_{10}$ Zoll dick ist.

Ueber die Erzeugung des Wachses wird Folgendes berichtet: Im März und April jedes Jahres suchen die Bewohner gewisser Districte von China und Japan die Cocons, welche die Eier des *Coccus sinensis* enthalten, wickeln sie in Ingwerblätter und hängen dieselben an den Zweigen gewisser Bäume, über deren Natur noch einiger Zweifel herrscht, auf. Nach 8 bis 30 Tagen kriecht das Insect aus, das ungefähr die Grösse eines Hirsekorns hat, und heftet sich an die Zweige oder Blätter der Bäume an. Manche sagen, wenn der Boden mit Rasen bedeckt sei, gingen sie in denselben hinab, weshalb ihn die Chinesen sorgfältig entfernen. Bald bildet sich da, wo das Insect sitzt, eine weisse wachsartige Secretion, welche sich vermehrt, bis sie den ganzen Baum bedeckt. Das Insect selbst entwickelt sich dabei mehr und mehr, aber es kommt ein Zeitpunkt, in welchem die Menge der Insecten in dem Maasse abnimmt, in welchem sich die Secretion vermehrt, weshalb man vermuthet hat, das Insect verwandle sich selbst in Wachs. Im Juni oder Juli nimmt man das Wachs von den Zweigen ab, was bald mehr, bald weniger leicht gelingt. Der zurückbleibende Theil liefert die zur weitern Fortpflanzung erforderlichen Cocons.

Ueber die Natur der zur Zucht sich eignenden Bäume herrscht, wie gesagt, noch einiger Zweifel. Aus den Bruchstücken von Rinde, die sich in den von Lockart gesendeten Proben fanden, konnte dieselbe nicht bestimmt werden. St. Julien führt *Rhus succedanea, Ligustrum lucidum*, *Hibiscus syriacus* und eine vierte Pflanzengattung an, deren botanischer Name unbekannt ist, und behauptet, dass sich dieselben in gleicher Weise zur Wachsbereitung eigneten. Fortune zweifelt, dass sich das Insect wesentlich von diesen Pflanzen nähren

könne, und bezeichnet eine dem *Fraxinus* ähnliche als diejenige, auf welchen das genannte Insect lebe.

Die chemischen Eigenschaften des Wachses sind von Brodie genau untersucht worden (s. dies. Journ. XLVI, 30).

Die Menge Chinawachs, welche jährlich producirt wird, beläuft sich durchschnittlich auf 400,000 Pfund, im Werthe von ungefähr 600,000 Fr. Doch wird fast die ganze Menge in China selbst consumirt, und namentlich zu Lichtern verarbeitet; doch bedient man sich des Wachses auch als Heilmittel zu innerm und äusserm Gebrauch. Es soll Schmerzen lindern, Kräfte erneuern, das Heilen der Knochenbrüche befördern etc.

LXXIX.
Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Chlornatriums und Harnstoffs im Urin.

Von

J. Liebig.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXV, p. 289.)

Die neue Methode ist eine voluminometrische (Titrirmethode) und beruht auf folgenden Thatsachen:

1. Eine Auflösung von Harnstoff giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen unlöslichen Niederschlag (s. dies. Journ. LX, p. 122 C.), mit Sublimatlösung keinen. Wenn man daher zu einer Harnstofflösung Kochsalz und dann salpetersaures Quecksilberoxyd fügt, so entsteht anfangs kein Niederschlag, weil das Kochsalz sich mit dem Quecksilbersalz in salpetersaures Natron und Sublimat umsetzt. Erst wenn dieses völlig geschehen, entsteht bei weiterem Zusatz des salpetersauren Quecksilberoxyds der Niederschlag aus Harnstoff-Quecksilberoxyd.

2. Versetzt man eine verdünnte Harnstofflösung tropfenweise mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, neutralisirt hierauf

die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und fährt so fort, abwechselnd das Quecksilbersalz und dann das kohlensaure Natron zuzusetzen, so fällt zu einer gewissen Zeit nicht mehr ein weisser, sondern ein gelber Niederschlag von Quecksilberoxyd oder basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd. Der weisse ist die oben erwähnte Verbindung von Harnstoff-Quecksilberoxyd.

3. Gewöhnliches phosphorsaures Natron bewirkt in Sublimatlösung keinen, in salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen flockigen Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Giesst man zu der Lösung beider Salze gleich nach ihrer Vermischung eine Lösung von Chlornatrium, so verschwindet der weisse Niederschlag, weil sich das phosphorsaure Quecksilberoxyd in Quecksilberchlorid und phosphorsaures Natron umsetzt.

Um nun *das Chlornatrium* im Harn zu ermitteln, bereitet man sich eine titrirte Auflösung reinen salpetersauren Quecksiloxyds und versetzt diese mit Harnstoff. Die Darstellung des Quecksilbersalzes geschieht entweder durch Auflösung reinen Quecksilbers in Salpetersäure von 1,425 spec. Gew. und Abdampfen zur Syrupsconsistenz, oder wenn man kein reines Quecksilber hat, durch Bereitung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, dessen Krystalle mit Salpetersäure ausgewaschen und dann mittelst Salpetersäure in Oxydsalz übergeführt werden. Der Gehalt dieser Lösung an Quecksilbersalz muss vor ihrer Anwendung ermittelt werden, und dies geschieht auf folgende Art: Man bereitet sich eine zwischen 12—24° gesättigte Lösung von reinem Kochsalz und verdünnt 20 C. C. derselben mit 298,4 C. C. Wasser; da 10 C. C. der gesättigten Lösung 3,184 Grm. Chlornatrium enthalten, so entsprechen 10 C. C. der auf die angegebene Weise verdünnten Lösung 0,200 Grm. Kochsalz. Von dieser verdünnten Lösung misst man 10 C. C. ab, setzt dazu 3 C. C. einer Lösung von Harnstoff, die in 100 C. C. 4 Grm. Harnstoff, also in 1 C. C. 0,004 Grm. enthält, und fügt zu diesem Gemisch aus einer Bürette tropfenweise unter stetem Umrühren die verdünnte Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds hinzu. Sobald in der Flüssigkeit die erste *bleibende* Trübung entsteht, ist der Versuch beendet. Die Quecksilbersalzlösung darf nicht zu concentrirt sein, am zweckmässigsten stimmt man sie so ab, dass 20 C. C. derselben 0,200 Grm.

Kochsalz entsprechen. Die Flüssigkeit, in welcher das Chlornatrium bestimmt werden soll, darf weder andere Salze, noch einen Ueberschuss an Harnstoff enthalten, weil die Verbindung des salpetersauren Quecksilberoxyds mit Harnstoff sowohl in Salzlösungen, als auch in harnstoffreichen Flüssigkeiten weniger löslich ist, als in blosser Kochsalzlösung. Da nun der Urin in der Regel mehr Harnstoff enthält, als die oben bezeichnete Normalkochsalzlösung, und dieser Harnstoff dem salpetersauren Quecksilberoxyd Salpetersäure entziehen, also eine frühere Trübung veranlassen würde, so fügt man zu den 10 C. C. der Normalkochsalzlösung (die mit 3 C. C. Harnstofflösung vermischt ist) 5 C. C. einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron und titrirt erst damit die Quecksilbersalzlösung. Dann erhält man durch die Entstehung eines gelben Niederschlags das sichere Zeichen für die beendete Operation, indem sich *Turpethum minerale* bildet, welches nicht eher niederfällt, als bis alles Kochsalz sich in Sublimat umgewandelt hat.

Versetzt man ein Gemisch von Harnstoff und schwefelsaurem Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag, der Schwefelsäure, Quecksilberoxyd und Harnstoff enthält, und noch unlöslicher ist, als die entsprechende salpetersaure Verbindung. Enthält aber jene Lösung gleichzeitig Kochsalz, so entsteht der Niederschlag nicht eher, als bis alles Kochsalz in Sublimat umgesetzt ist. Dies sind ja aber ungefähr die Umstände, welche eintreten, wenn man Urin auf seinen Chlornatriumgehalt zu untersuchen hat. Wenn man daher die Quecksilbersalzlösung mit Zusatz von schwefelsaurem Natron in der oben angegebenen Art titrirt, so wird dieselbe unmittelbar zur Titrirung des Kochsalzes im Harn anwendbar sein. —

Die Genauigkeit dieser Methode giebt nach den Versuchen Liebig's der Chlornatriumbestimmung mittelst salpetersauren Silberoxyds nichts nach und hat vor dieser noch den Vortheil, dass die Beendigung der Operation durch Bildung einer Trübung in einer bis dahin klaren Flüssigkeit angezeigt wird.

Um nun den Kochsalzgehalt des Harns zu ermitteln, ist es nöthig, zuvörderst die andern Salze, namentlich die phosphorsauren, zu entfernen. Dies bewerkstelligt der Verf. durch Zusatz einer Lösung von salpetersaurer Baryterde und Baryterde-

hydrat zum Harn: Man mischt 1 Vol. kalt gesättigte salpetersaure Barytlösung mit 2 Vol. Barythydrat und setzt von diesem Gemisch 1 Vol. zu 2 Vol. des zu prüfenden Harns, filtrirt vom entstandenen Niederschlag ab und neutralisirt das Filtrat mit Salpetersäure. 15 C. C. dieser Flüssigkeit (welche 10 C. C. Urin entsprechen) werden dann mit der Quecksilbersalzlösung titrirt, von welcher jedes C. C. 0,010 Grm. Kochsalz anzeigt.

Die *Bestimmung des Harnstoffs* im Urin beruht auf dem oben unter 2. angeführten Verhalten des Harnstoffs. Die salpetersaure Quecksilberoxydlösung wird so titrirt, dass 1 C. C. derselben 0,01 Grm. Harnstoff angiebt, dann entsteht nicht nur die Verbindung von 1 At. Harnstoff mit 4 At. Quecksilberoxyd, sondern es ist auch noch ein kleiner Ueberschuss von Quecksilberoxyd vorhanden, welcher die Beendigung der Operation anzeigt. 10 C. C. müssen 0,772 Grm. Quecksilberoxyd enthalten, von denen selbst in verdünnten Flüssigkeiten für die Ausfällung von 0,100 Grm. Harnstoff nur 0,720 Grm. erforderlich sind; jedes C. C. enthält also einen Ueberschuss von 0,0052 Grm. Quecksilberoxyd. Die Quecksilberoxydlösung wird auf die oben angeführte Art bereitet und man titrirt sie folgendermaassen: 10 C. C. der concentrirten Lösung werden mit 3—4 C. C. einer kalt gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron vermischt und dazu sofort eine titrirte Lösung von Kochsalz tropfenweise gesetzt, bis der Niederschlag verschwunden ist (s. oben unter 3). Jedes C. C. der verbrauchten Kochsalzlösung, die am zweckmässigsten in 586,8 C. C. 0,6368 Grm. NaCl, also in 10 C. C. 0,10852 Grm. enthält, entspricht 0,02 Grm. Quecksilberoxyd. Die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds verdünnt man am besten so, dass 10 C. C. 0,18—0,2 Grm. Quecksilberoxyd enthalten. Wenn man nun mit einer so vorläufig titrirten Quecksilberlösung den Harnstoff des Urins ermitteln will, so prüft man ihren Gehalt zuvor mit einer normalen Harnstofflösung, deren je 10 C. C. 0,2 Grm. Harnstoff enthalten. Dann verdünnt man sie, bis 20 C. C. derselben allen Harnstoff ausfällen, oder in 10 C. C. einer normalen Lösung von 4 Grm. in 200 C. C. Wasser enthalten ist, d. h. bis 1 C. C. der Quecksilberlösung 0,01 Grm. Harnstoff anzeigt.

Ehe der Harn auf seinen Harnstoffgehalt geprüft werden kann, wird 1 Volum des oben erwähnten Gemenges von salpe-

tersaurer mit kaustischer Baryterde zu 2 Vol. des Harns gesetzt und der Niederschlag abfiltrirt. Zu 15 C. C. des Filtrats setzt man, ohne zu neutralisiren und unter beständigem Umrühren so lange von der titrirten Quecksilberlösung hinzu, als sich noch ein Niederschlag bildet. Dann nimmt man ein wenig von der Flüssigkeit sammt dem Niederschlag auf ein Uhrglas und tropft ein wenig kohlensaures Natron dazu. Bleibt nach einigen Minuten der Niederschlag und die Flüssigkeit weiss, so wird von Neuem weiter titrirt, bis bei der oben erwähnten Probe durch kohlensaures Natron ein gelber Niederschlag entsteht.

Da aber die titrirte Quecksilberlösung in jedem C. C. einen kleinen Ueberschuss an Salz enthält, welcher die vollendete Fällung anzeigen soll, so kann daraus ein Fehler entstehen, wenn sie zu Flüssigkeiten gesetzt wird, deren Harnstoffgehalt bedeutend von demjenigen der Lösung abweicht, mittelst deren sie titrirt ist. Man vermeidet bei einer harnstoffreicheren Lösung diesen Fehler, wenn man nach dem ersten Versuch einen zweiten macht, in welchem zuvor den 15 C. C. Harn so viel Wasser hinzugefügt ist, als der Hälfte des Unterschiedes zwischen der im ersten Versuch verbrauchten Anzahl C. C. und der Zahl 30 entspricht. Denn 15 C. C. jener Lösung erfordern 30 C. C. Quecksilberlösung (mit einem Ueberschuss von 5 $\times$ 0,005 = 0,156 Grm. Oxyd), die 45 C. C. Mischung enthalten also für jedes C. C. einen Ueberschuss von 0,00347 Oxyd, welcher hinreichend ist, um die gelbe Färbung hervorzubringen. Enthielte aber z. B. die Harnstofflösung nicht 2 p. C., wie im vorigen Beispiel, sondern 4 p. C. Harnstoff, so sollten für 15 C. C. derselben 60 C. C. der Quecksilberlösung erforderlich sein, und die 75 C. C. Mischung enthielten dann in jedem C. C. einen Ueberschuss von 0,00416 Grm. Quecksilberoxyd und dies würde zu viel sein. Die Theorie verlangt 60 C. C. zur Ausfällung des Harnstoffs, aber in der Wirklichkeit bedarf man nur 59,27 C. C.

In einen umgekehrten Fehler verfällt man, wenn der zu prüfende Harn viel weniger Harnstoff enthält, als die Lösung, womit das Quecksilbersalz titrirt ist. Denn zieht man, um den Fehler zu vermeiden, von der Zahl der verbrauchten C. C. so viel mal 0,1 C. C. ab, als der Quotient von 5 in die Differenz zwischen der Zahl 30 und den verbrauchten C. C. beträgt. Erforderten z. B. 15 C. C. Urin (mit 1 p. C. Harnstoffgehalt)

25 C. C. Quecksilberlösung, so würde der wirkliche Gehalt an Harnstoff nicht 0,250, sondern 0,249 Grm. sein und es hätten eigentlich nur verbraucht werden sollen 24,9 C. C. Quecksilberlösung, es waren also $0,1 . \frac{30-25}{5}$ C. C. von 25 C. C. abzuziehen.

Ein anderer Fehler kann durch einen Gehalt an Kochsalz verursacht werden. Wenn nämlich das salpetersaure Quecksilberoxyd sich mit dem Chlornatrium in Sublimat und salpetersaures Natron umgesetzt hat, so entsteht durch kohlensaures Natron kein gelber Niederschlag, bis ein Ueberschuss des salpetersauren Quecksilberoxyds da ist. Versuche lehrten den Verf., dass bei einem Kochsalzgehalte des Harns von $1-1\frac{1}{2}$ p. C. $1\frac{1}{2}-2\frac{1}{2}$ C. C. mehr von der Quecksilberlösung nöthig waren, als dem vorhandenen Harnstoff entsprach. Der Verf. räth daher, in einem solchen Falle von der Zahl der verbrauchten C. C. 2 C. C. abzuziehen und so jenen Fehler zu vermeiden. Handelt es sich blos um vergleichende Harnstoffproben in verschiedenen Urinen, deren Kochsalzgehalt in ziemlich kleinen Grenzen schwankt, so ist jene Correction nicht nöthig; bei absoluten Bestimmungen des Harnstoffs würde aber ohne dieselbe ein Fehler von 0,015—0,02 Grm. begangen werden. Im letzteren Fall würde es daher immer besser sein, zuvor das Chlornatrium durch salpetersaures Quecksilberoxyd zu zersetzen, und hierfür schlägt der Verf. vor, eine Silberlösung anzufertigen, die in 1 C. C. 0,02901 Grm. salpetersaures Salz enthält, entsprechend 0,01 Grm. Chlornatrium, also übereinstimmend mit der zuerst erwähnten Quecksilberlösung, die zur Titrirung des Chlornatriums im Harn dient. Dann braucht man nur den Kochsalzgehalt des Urins zuerst mittelst der titrirten Quecksilberlösung zu untersuchen und hierauf zu 10 C. C. des Urins ein der Quecksilberlösung gleich grosses Volum der Silberlösung hinzuzusetzen. Die Untersuchung des Harnstoffs giebt darnach genaue Resultate.

LXXX.

Analyse der Asche von Bromus-Arten.

Von

M. v. Orth und J. Stanek.

(A. d. Sitzungsberichten d. mathem.-naturw. Klasse der kais. Akademie d. Wissensch. Bd. XI, p. 374.)

Die Bromus-Arten, welche zur Analyse verwendet wurden, waren im botanischen Garten gezogen und die Halme und Blätter von Herrn. Prof. Kosteletzky zur Analyse überlassen worden. Es waren die Halme und Blätter von *Bromus inermis*, *asper*, *pubescens*, *laxus*, *Biebersteinii*, *canadensis* und *multiflorus*, zu gleichen Theilen zusammengemischt. 100 Theile des lufttrocknen Materials gaben 8,48 Asche.

100 Theile Asche enthielten nach Abzug von Kohle und Kohlensäure:

Kieselsäure	35,96		
Phosphorsäure	10,28		
Schwefelsäure	4,89		
Eisenoxyd	7,69		2,30
Kalk	5,50		1,57
Bittererde	1,17		0,45
Kali	9,30		1,58
Natron	21,42		5,53
Chlornatrium	3,79		
	100,00	Sauerstoff	11,43

Das Gemenge der Bromus-Arten wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, die Auszüge eingedampft und eingeäschert, ferner wurde bestimmt, wieviel Kieselsäure in dieser Asche enthalten sei. Die Menge von Bromus, welche mit Wasser ausgezogen wurde, war ebenfalls dem Gewichte nach bestimmt. Das Ergebniss war Folgendes:

2,0923 Asche aus dem wässrigen Extracte gaben 0,1145 Kieselsäure oder 5,47 p. C. 25,0058 Bromus-Blätter und Halme gaben an Asche aus dem wässrigen Auszuge 1,9187 oder 7,67 p. C., folglich geben 100 Theile der Blätter und Halme 0,418 Kieselsäure an das Wasser beim Kochen ab.

Die Asche des gesammten Bromus gab 35,96 p. C. Kiesel-
ure und 100 Theile gaben 8,48 Asche.

Die Menge der Kieselsäure, die durch Kochen mit Wasser sgezogen werden kann, verhält sich daher zur Menge der nzen Kieselsäure wie 13,78 : 100, oder die Menge der lös-
hen Kieselsäure zu der Menge der nicht durch Wasser aus-
ehbaren, wie 13,78 : 86,22 oder wie 1 : 6,257.

LXXXI.

hemische Zusammensetzung eines Mergels und eines Hippuritenkalkes aus der Gosau, so wie einiger antiker Bronzen.

Von

Hawranek.

\. d. Sitzungsberichten d. mathem.-naturw. Klasse d. kais. Akademie d. Wissensch. Bd. XI, p. 372.)

a) Sandiger Mergel vom Hennarkogel in der Gosau, mitge-
ieilt von Herrn Prof. Reuss.

Kohlensaurer Kalk	50,52	58,51 p. C. in HCl löslich.
Bittererde	2,16	
Thonerde	2,14	
Eisenoxyd	3,69	
Eisenoxyd	1,97	40,96 p. C. in HCl unlöslich.
Kieselsäure	30,30	
Thonerde	2,77	
Bittererde	5,92	
Summe =	99,47	Verlust = 0,53

b) Hippuritenkalk von Schrickpalfen in der Gosau von Ha-
ranek. Mitgetheilt von Herrn Prof. Reuss.

Natron	0,12	82,03 p. C. in HCl löslich.
Eisenoxyd	2,07	
Kohlensaurer Kalk	79,55	
Kohlens. Bittererde	0,29	
Eisenoxyd	0,94	17,62 p. C. in HCl unlöslich.
Kieselsäure	12,92	
Thonerde	3,76	
Summe =	99,65	Verlust = 0,35

c) Celtische Hacke, aus Jicinoves, mitgetheilt von H Prof. Wocel.

Schwefel	0,17
Arsen	0,14
Eisen	0,26
Zinn	4,70
Kupfer	94,70
	99,97

d) Celtische Hacke, aus Duba, mitgetheilt von Herrn P Wocel.

Schwefel	0,33
Eisen	0,42
Arsen	1,39
Zinn	5,20
Kupfer	92,40
	99,74

e) Ring von Bronce aus Stockau, mitgetheilt von He Prof. Wocel.

Schwefel	0,33
Eisen	0,24
Zinn	11,64
Kupfer	87,10
	99,31

f) Gewundener Bronzestab aus Judenburg, mitgetheilt Herrn Prof. Wocel.

Schwefel	0,41
Eisen	0,51
Zinn	6,08
Kupfer	92,51
	99,51

LXXXII.

Ueber die Zusammensetzung des Werner und seiner Zersetzungsprodukte.

Von

Gerh. vom Rath.

(Pogg. Ann. XC, p. 288.)

(Fortsetzung von dies. Journ. Bd. LX, p. 378.)

Aus diesem zweiten Theil der Abhandlung des Verf., we sich besonders mit den Zersetzungsprodukten des Wern

äftigt und viele, besonders für die Bildung der Pseudo-
hosen interessante Discussionen enthält, entlehnen wir nur
nalytischen Thatsachen und die Schlüsse rücksichtlich der
omorphen Umbildungen der von ihm untersuchten Mine-

Von den Mineralien, welche noch die Form des Wernerits
en, aber die Zusammensetzung geändert haben, hat der
folgende untersucht:

1. *Glimmer* von Arendal, findet sich im Quarz in quadra-
n Prismen bis 6 Zoll gross. Die Oberfläche mit Glimmer-
hen bedeckt, die parallel mit der Krystallfläche spaltbar
Das Innere aus denselben Glimmerblättchen in regelloser
bestehend; dazwischen gelagert Quarz und Schwefelkies-
lle, auch eine talkreiche grüne Masse. Der Glimmer ist
ich weiss und durchsichtig. Spec. Gew. = 2,833. Härte
alkspath bis Gyps. Giebt im Kolben Wasser. In Salzsäure
lkommen löslich. Enthält kein Fluor, aber Kohlensäure,
hl mit blossen Augen kein kohlensaurer Kalk wahrnehmbar
Die Analyse ergab in 100 Theilen:

				Sauerstoffverhältniss.	
$\dddot{Si}$	44,49	—	44,49	23,09	9
$\ddot{\overline{Al}}$	29,32	25,35	24,91	12,29	6
$\ddot{\overline{Fe}}$		4,84	4,84		
$\dot{Ca}$	1,91	2,37	2,14	2,17	1
$\dot{Mg}$	0,21	0,50	0,36		
$\dot{K}$	—	6,71	6,71		
$\dot{Na}$	—	1,11	1,11		
$\dot{H}$	3,44	3,44	3,44		
$\dot{Ca}\ddot{C}$	11,11	11,11	11,11		
			99,11		

$$= \dot{K}\dddot{Si} + 2\ddot{\overline{Al}}\dddot{Si}.$$

In dieser Pseudomorphose sind, verglichen mit dem Ska-
, namentlich die einatomigen Basen sehr verändert, die
rde ist bedeutend vermindert, eben so Natron, dagegen ist
in solcher Menge eingetreten, wie es gewöhnlich in den
nern enthalten ist, Eisenoxyd ist in ansehnlicher Quantität
ührt, die relative Menge der Kieselsäure zur Thonerde ist

aber wie im unzersetzten Skapolith. Die Glimmerbildung beruht also hier auf der Verdrängung des Natrons durch Kali, auf der Wegführung von Kalkerde und Zuführung von Eisenoxyd.

2. *Gelber Skapolith* von Bolton (Massachusets). Derb, in quadratische Prismen spaltbar. Wird vor dem Löthrohr weiss und schmilzt ohne Schäumen. Härte zwischen Feldspath und Apatit. Spec. Gew. = 2,787. Giebt im Kolben Wasser, enthält kein Fluor. Die Analyse ergab:

		Sauerstoff.
$\dddot{Si}$	49,99	25,94
$\ddot{\underline{Al}}$	23,01	11,19
$\ddot{\underline{Fe}}$	1,64	
$\dot{Ca}$	3,35	2,93
$\dot{Mg}$	1,73	
$\dot{K}$	7,09	
$\dot{Na}$	0,35	
$\dot{H}$	4,23	
$\dot{Ca}\ddot{C}$	7,80	

Auch hier findet sich eine Verminderung der einatomigen Basen, eine Verdrängung des Natrons durch Kali und ein hoher Gehalt an Kieselsäure, überdies eine Analogie mit der Zusammensetzung des Glimmers; überraschend ist aber der geringe Gehalt an Eisenoxyd.

3. *Rother Skapolith von Arendal* in quadratischen Prismen. Ziegel- bis bräunlichroth. Rauh und ohne Glanz. Härte = Apatit. Spec. Gew. = 2,852. Schmilzt schwer vor dem Löthrohr und wird milchweiss. Analyse:

		Sauerstoff.
$\dddot{Si}$	59,74	31,00
$\ddot{\underline{Al}}$	16,20	9,95
$\ddot{\underline{Fe}}$	7,90	
$\dot{Ca}$	2,15	4,12
$\dot{Mg}$	4,02	
$\dot{K}$	4,42	
$\dot{Na}$	4,31	
$\dot{H}$	1,83	

ı diesem Wernerit ist die Kieselsäure im Maximum, der im Minimum, das Kali noch überwiegend das Natron. res scheint in den Werneriten stets die eingetretenen omorphosen anzudeuten.

. *Schwarzer Skapolith* von Arendal. Längsgestreifte en, nicht spaltbar. Sehr wenig hart. Rundet sich vor ‚öthrohr nur schwer an den Kanten ab. Spec. Gew. = Die Analyse ergab:

		Sauerstoff.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	29,52	15,32
$\ddot{\overline{\mathrm{Al}}}$	15,77	13,11
$\ddot{\overline{\mathrm{Fe}}}$	19,14	
$\dot{\mathrm{Ca}}$	9,02	6,19
$\dot{\mathrm{Mg}}$	8,50	
$\dot{\mathrm{K}}$	0,37	
$\dot{\mathrm{Na}}$	0,58	
$\dot{\mathrm{H}}$	10,89	9,68
$\dot{\mathrm{Ca}}\ddot{\mathrm{C}}$	4,62	

n diesem Mineral sind also die Alkalien beinahe gänzlich führt, dagegen viel Magnesia eingetreten.

ı. *Epidot* von Arendal. Zolllanges Prisma, auf einer dunnen Masse aufgewachsen, die nach G. Rose in Hornblende erwandelnder Augit ist. Das Innere des Krystalls besteht ellgrünen Körnern mit den physikalischen Eigenschaften des its. Spec. Gew. = 3,223. Die Analyse ergab:

		Sauerstoff.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	37,92	20,06
$\ddot{\overline{\mathrm{Al}}}$	19,21	13,64
$\ddot{\overline{\mathrm{Fe}}}$	15,55	
$\dot{\mathrm{Ca}}$	22,68	6,07
$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,25	
$\dot{\mathrm{K}}$	0,23	
$\dot{\mathrm{Na}}$	0,39	
$\dot{\mathrm{H}}$	2,51	

Hier ist also mit dem fast gänzlichen Verschwinden der Alkalien eine Aufnahme von Kalkerde verbunden. Die Formel stimmt sehr gut mit der von **Rammelsberg** für alle Epidote aufgestellten $\dot{R}_3\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si}$.

Nach allen Untersuchungen lässt sich die Gattung Wernerit in mehrere heteromere Species theilen:

1. Mejonit $\dot{Ca}_3\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$.
2. Skapolith $(\dot{Ca},\dot{Na})_3\dddot{Si}_2 + 2\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$.
3. Wernerit von Gouverneur $(\dot{Ca},\dot{Na})_6\dddot{Si}_3 + 2\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$.
4. Wernerit von Pargas $3(\dot{Ca},\dot{Na})_2\dddot{Si} + 5\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$.
5. Nuttalit $\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$.

Davon sind die drei ersten unzweifelhaft begründet, die beiden letzten erscheinen nur wahrscheinlich. Den verschiedenen Species scheinen ursprünglich als wesentliche Bestandtheile Natron, Kalkerde, Thonerde, Kieselsäure zuzukommen.

Bei der Verwitterung

tritt ein:	tritt aus:
1. Kali	5. Natron,
2. Magnesia,	6. Kalk,
3. Kalk,	7. Thonerde.
4. Eisenoxyd.	

Haben gleichzeitig die Fälle 1, 4, 5, 6 statt, so entsteht Glimmer, bei 1, 2, 4, 5, 6, 7 entsteht rother und gelber Wernerit, bei 2, 4, 5, 6, 7 entsteht schwarzer Wernerit, bei 3, 4, 5 Epidot und bei 5, 6, 7 die Umwandlung in die von **Wolff** untersuchten Werneritkrystalle mit 92,7 p. C. Kieselsäure.

LXXXIII.

Ueber die chemische Beschaffenheit der Metalllegirungen.

Von

A. Levol.

(Im Auszuge aus *Ann. de Chim. et de Phys.* Bd. XXXVI, p. 193 und Bd. XXXIX, p. 163.)

Die Metalllegirungen gehören zu denjenigen Körpern, deren Studium, obgleich es sowohl in industrieller als in rein wissenschaftlicher Beziehung von grösstem Interesse ist, in neuerer Zeit fast ganz und gar vernachlässigt worden ist. Hierdurch veranlasst, hat der Verf. die Legirungen einer genauern Untersuchung unterworfen und zunächst die Frage zur Erledigung zu bringen gesucht, *ob dieselben einfache Gemenge oder nach bestimmten Proportionen gebildete, chemische Verbindungen sind.* Zur Annahme des Letzteren veranlasst einmal die Thatsache, dass manche Metalle, z. B. Zink und Wismuth, durchaus nicht legirt werden können, und ausserdem die merkwürdige Erscheinung, dass die berechneten Dichtigkeiten, wie auch der Schmelzpunkt der Legirungen von den durch Beobachtung gefundenen abweichen. Stösst man auf Legirungen, deren Elemente nicht nach bestimmten Proportionen verbunden sind, so kann man das im Ueberschuss vorhandene Metall mit einer Mutterlauge vergleichen, welche im Augenblick der Krystallisation eines Salzes zugleich mit dem Salze in den festen Zustand übergeht, und es unmöglich macht, die wahre Zusammensetzung des letztern zu erkennen. Daher glaubt der Verf. als Fundamentalsatz, von welchem er bei seinen Untersuchungen ausgegangen ist, mit Recht die Annahme hinstellen zu können, dass Metalle, wenn auch nur schwache, so doch wirkliche, bestimmte chemische Verbindungen einzugehen im Stande sind. Als charakteristisches Kennzeichen, ob eine Legirung, die durch Zusammenschmelzen nach bestimmten Proportionen der Metalle bereitet ist, wirklich eine solche chemische Verbindung ist, stellt er *vollständige Homogenität* hin, über deren Vorhandensein oder

Nichtvorhandensein man durch genaue Analysen verschiedener Theile der Masse Aufschluss erhalten kann.

Legirungen des Silbers und Kupfers.

Was zunächst diese betrifft, so war es schon in früherer Zeit bekannt, dass sich diese Metalle in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, allein man hielt die zusammengeschmolzene Masse für vollkommen homogen. Ungleichartigkeiten, denen man hier und da begegnete, schrieb man unvollständigem Umrühren der geschmolzenen Masse zu; allein da man dieselben durch noch so starkes Umrühren nicht beseitigen konnte, musste man den Grund derselben in andern Umständen suchen; und um hierüber Aufschluss zu gewinnen, unternahm Darcet in Paris 1824—25 auf Veranlassung der Münzverwaltung eine ausführliche Arbeit. Er wies nach, dass in den Legirungen von Kupfer und Silber der Silbergehalt im Innern der Masse abweicht von dem in den äussern Theilen, und zwar, dass derselbe bei Legirungen von weniger als 700 pro Mille Silbergehalt im Innern weniger reich ist, als an der Oberfläche, während bei Legirungen von mehr als 700 pro Mille Silbergehalt das Umgekehrte stattfindet. In Folge dessen gab man es auf, vollständig homogene Legirungen dieser Metalle darzustellen, und man glaubte sich darauf beschränken zu müssen, die Grenzen zu bestimmen, zwischen welchen der Silbergehalt einer jeden Legirung schwanken könne; und um den wahren Werth einer solchen zu erkennen, sei es erforderlich, einzelne Tropfen aus der geschmolzenen, gut umgerührten Masse auszuheben und zu analysiren, ohne dabei die beim Erkalten und Festwerden der geschmolzenen Masse wieder eintretenden Ungleichheiten weiter zu berücksichtigen, denn man vermuthete, dass bei dem Erkalten ein dem in der Metallurgie bekannten Saigerungsprozesse analoger Vorgang Statt habe, welcher die homogene geschmolzene Masse wieder heterogen mache.

Der Verf. glaubte jedoch die Ursachen zu erkennen, warum alle bisherigen, mehr in praktischem als in wissenschaftlichem Interesse angestellten Versuche nur zu minder exacten Resultaten führten. Die Schmelzung war immer in ungleichmässig geformten, trogartigen Gefässen und ausserdem in offenen Gefässen vorgenommen worden. Um die hierdurch gegebenen Bedingungen

einer ungleichmässigen Abkühlung zu heben, wendete der Verf. geschlossene und regelmässig gestaltete, anfangs cubische und, da sich auch diese nicht als zweckmässig erwiesen, später nur sphärische Gefässe von Gusseisen an. Der Durchmesser derselben betrug ungefähr 50 Mm.; sie waren mit konischen Eingüssen versehen, deren Höhe etwa 10 Mm. und deren Durchmesser am unteren Ende 12 Mm., am oberen 21 Mm. betrug.

In diesen Gefässen wurden die Metalle in bestimmten Proportionen zusammengeschmolzen, und in der erkalteten Masse die Wirkung genau untersucht, welche durch jenen, dem Saigerungsprozesse analogen Vorgang bedingt werden sollte, indem sowohl an der Oberfläche gelegene Theile, als auch innere genau analysirt wurden.

Die Resultate waren folgende:

Die Legirung Ag + Cu wurde in der Kugelform geschmolzen.

Die gebildete Metallkugel hatte der Berechnung nach eiuen Silbergehalt von	773,3	p. M.
Die Schöpfprobe ergab	774,175	
Mittel der äussern Theile	772,95	
Mittelpunkt	785,95	
Grösste Differenz zwischen dem Mittelpunkt und einem äusseren Theile	13,15	

Die Legirung $AgCu_2$ wie oben behandelt:

Berechneter Silbergehalt	630,35	p. M.
Durch d. Schöpfprobe bestimmter Silbergehalt	631,925	
Mittel der äussern Theile	633,31	
Mittelpunkt	619,00	
Grösste Differenz	15	

Beide Legirungen zeigen wenig Homogenität, allein beide Versuche bestätigen, dass es zwei verschiedene Reihen von Legirungen giebt; in der einen (in der an Silber reicheren) vermehrt sich in Folge des erwähnten, beim Erkalten eintretenden Prozesses der Silbergehalt in den innern Theilen der Masse; in der andern (in der an Silber ärmeren Legirung) wirkt der Prozess im entgegengesetzten Sinne, der Silbergehalt vermehrt sich in den äussern Theilen. Man kann nun schon vermuthen, dass zwischen den Legirungen AgCu und $AgCu_2$ eine dritte liegt, für welche die Wirkung jenes Prozesses verschwindet. Um die-

selbe zu finden, wurden die Legirungen Ag_2Cu_2, Ag_2Cu_3 und Ag_2Cu_4 gebildet und wie oben behandelt.

Bei dem ersten Versuche mit der Legirung Ag_2Cu_2 schien dieselbe fast vollständige Homogenität zu besitzen; die grösste Differenz an Silbergehalt zwischen den vom Mittelpunkt und den von der Oberfläche genommenen Proben betrug 0,45 p. M. Die Aufgabe schien daher gelöst und das Resultat sollte nur durch wiederholte Versuche bestätigt werden. Es wurde daher eine neue Kugel von der Zusammensetzung Ag_2Cu_3 geschmolzen, allein bei der Analyse der von verschiedenen Theilen der Kugel genommenen Proben ergab sich folgendes höchst merkwürdige Resultat, das jedoch das einzige dieser Art ist, welches während der ganzen Untersuchung erhalten wurde:

Berechneter Silbergehalt		694,50 p. M.
Durch die Schöpfprobe gefundener		694,10
Mittel aus 6 gut stimmenden Analysen von Theilen der Oberfläche		694,33
Mittelpunkt	erster Versuch	693,80
	zweiter "	693,75
Innere aber excentrische Theile	über dem Mittelp. gelegen	690,35
		690,35
	unter dem Mittelp. gelegen	696,20
		696,90

Während der Silbergehalt der schnell erkalteten Theile der Oberfläche fast genau mit dem durch die Schöpfprobe ermittelten, und eben so mit dem Gehalte im Mittelpunkt stimmt, sind in dem innern Theile die Metalle so vertheilt, dass es scheint, als streben dieselben während des Erkaltens sich in einer ihrem spec. Gewichte entsprechenden Weise anzuordnen.

In diesem Streben findet der Verfasser zugleich die Erklärung, warum diese Legirung so leicht Krystalle liefert; bei langsamer Erkaltung einer Masse von ungefähr 1 Kilogrm. Gewicht wurden Krystalle erhalten, deren Dimensionen mehrere Millimeter betrugen.

Bei Untersuchung der Verbindung Ag_3Cu_5 wurde der Silbergehalt der Theile der Oberfläche durchschnittlich um 1,95 p. M. höher gefunden als der des Centrums, was vermuthen liess, dass eine homogene Legirung weniger Kupfer enthalten müsse.

Die Legirung Ag_3Cu_4, deren berechneter Silbergehalt 718,93 p. M. ist, ward bei wiederholten Versuchen vollkommen homogen gefunden; die Differenzen der Analysen überschritten die Grenzen der Beobachtungsfehler durchaus nicht. Diese Legirung behält auch ihre Homogenität, wenn sie in offenen Gefässen geschmolzen wird, wie im Kleinen und im Grossen angestellte Versuche bewiesen; sie scheint aber auch, gemäss aller angeführten Beobachtungen, die einzige Legirung von Kupfer und Silber, welche überhaupt Homogenität besitzt, und demnach auch die einzige bestimmte chemische Verbindung zu sein, welche beide Metalle eingehen können.

Die Formel Ag_3Cu_4 könnte auf den ersten Anblick etwas seltsam erscheinen, allein sie mit einer andern, $AgCu_2 + 2AgCu$ oder $AgCu + Ag_2Cu_3$ zu vertauschen, ist unzulässig, da keine der drei Legirungen AgCu, Ag_2Cu_3 und $AgCu_2$ Homogenität besitzt.

Die Dichtigkeit der Legirung wurde = 9,9045 gefunden, während sie sich auf 9,998 berechnete.

Ausser den angegebenen wurden noch die Legirungen Ag_2Cu d. i. mit 872 p. M. und die Legirungen mit 900 und 950 p. M. Silbergehalt untersucht; die mit 950, weil sie häufig zu industriellen Zwecken, die mit 900, weil sie in der Münze in Frankreich verwendet wird. Die Resultate sind nicht von besonderem Interesse, doch bestätigen sie das Gesetz, dass, je nachdem der Silbergehalt einer Legirung mehr oder weniger als 718,93 p. M. beträgt, das Maximum des Silbergehalts im Innern oder an der Oberfläche sich findet. In der zur Münze verwendeten Legirung von 900 p. M. betrug der im Mittelpunkt gefundene Silbergehalt im Mittel 8,83 p. M. mehr, als der an der Oberfläche. Dieser Umstand veranlasst natürlich eine Ungleichheit des Werthes der Münzen; um eine solche zu vermeiden, schlägt der Verf. vor, zum Geldprägen die homogene Legirung Ag_3Cu_4 zu benutzen, vorausgesetzt, dass ein Mittel, die jetzt angewendete Legirung homogen zu machen (z. B. Zusatz eines dritten Metalls, oder Anwendung von Centrifugalmaschinen), nicht ausfindig zu machen wäre.

Um durch die Prüfung eines Theiles von der Oberfläche

einer Kugel sogleich den wahren Silbergehalt der Kugel finden zu können, giebt der Verf. eine Tabelle an, wobei jedoch vorausgesetzt wird, dass das Gewicht der Kugel ungefähr 600 bis 700 Grm. beträgt.

Als eine andere Ursache der heterogenen Beschaffenheit der Legirungen des Silbers und Kupfers führt der Verf. noch die theilweise Oxydation des letzteren an; eine Legirung, die längere Zeit oxydirenden Einflüssen ausgesetzt war, zeigte schon bei der Schöpfprobe, mehr noch bei der Untersuchung der erkalteten Masse, bedeutende Ungleichmässigkeit; auf dem Bruche erkannte man zahlreiche rothe Flecken von Kupferoxydul. Durch wiederholtes Schmelzen und starkes Umrühren der Masse schien der Uebelstand wenig gebessert zu werden.

Legirungen des Goldes und Silbers.

Die Untersuchungen wurden hier ganz in derselben Weise angestellt, wie oben; die Legirungen wurden in Kugelformen geschmolzen, deren Grösse erlaubte, Kugeln von ungefähr 1 Kilogramm Gewicht zu erhalten. Die Versuche erstreckten sich auf die Legirungen Au_2Ag, $AuAg$, $AuAg_2$, $AuAg_{10}$, welche alle vollständig homogen gefunden wurden. Dies scheint in Widerspruch mit früheren Beobachtungen zu stehen, denn z. B. Homberg berichtet: „Wenn man Gold und Silber zu gleichen Theilen zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse in Körner zertheilt und unter einer etwa gleichen Menge von Kochsalz und Salpeter wieder schmilzt, so findet man das Gold, das nur noch wenig Silber enthält, nach dem Erkalten auf dem Boden des Tiegels, während reines Silber die Oberfläche der geschmolzenen Masse bildet; auch Mischungen von Gold und Silber in andern Verhältnissen zeigen dasselbe Verhalten.“ Der Grund dieses scheinbaren Widerspruchs liegt darin, dass die Verwandtschaft beider Metalle nur gering ist; es gelingt jedoch immer durch mechanische Hülfsmittel, z. B. durch starkes Umrühren, die Verbindung derselben vollkommen herzustellen. Als zur Bereitung der Legirung Au_2Ag zu dem geschmolzenen Golde die erforderliche Menge Silber gesetzt und das Gemisch umgerührt wurde, entstand ein heftiges Aufbrausen, das durch den vom Silber absorbirten und vom Gold ausgetriebenen Sauerstoff herrührte;

hieraus geht zugleich hervor, dass das Silber zum Sauerstoff eine schwächere Verwandtschaft besitzt, als zum Gold.

Die Untersuchungen der einzelnen Legirungen bieten kein besonderes Interesse, sie waren, wie schon erwähnt wurde, alle vollkommen homogen, was sich übrigens bei dem bekannten Isomorphismus beider Metalle erwarten liess.

Legirungen des Goldes und Kupfers.

Von diesen wurden untersucht die Legirungen Au_4Cu, Au_3Cu, Au_2Cu, $AuCu$, $AuCu_2$, $AuCu_{10}$; sie waren ebenfalls vollständig homogen, doch wird die Darstellung derselben, namentlich die der beiden letzten, durch die leichte Oxydirbarkeit des Kupfers sehr erschwert, und ausserdem ist trotz der starken Verwandtschaft, die man in der Regel diesen beiden Metallen zuschreibt, starkes Umrühren während des Zusammenschmelzens durchaus erforderlich. Um die homogene Beschaffenheit aller der genannten Legirungen zu erklären, ist es jedoch nicht statthaft, einen Isomorphismus beider Metalle, wie zwischen dem Gold und Silber, anzunehmen, da dann nothwendig auch Silber und Kupfer isomorph sein müssten, was, wie sich aus dem ersten Theil der Abhandlung ergiebt, nicht der Fall ist.

Legirungen des Silbers und Bleis.

Dargestellt wurden die Legirungen: $Ag_{10}Pb$, Ag_6Pb, Ag_5Pb, Ag_2Pb, $AgPb$, $AgPb_2$, $AgPb_3$, $AgPb_4$, $AgPb_{10}$, $AgPb_{15}$, $AgPb_{20}$, $AgPb_{100}$, allein nur die letzte bewies sich als eine homogene Verbindung.

Der Legirung Ag_5Pb wird es zugeschrieben, dass sie jene blumenkohlartigen Auswüchse hervorbringt, welche man oft beim Abtreiben gegen das Ende der Operation als Folge einer plötzlicken Abkühlung beobachtet. Um die Erscheinung zu erklären, wurde zuerst die genannte blumenkohlartige Masse analysirt.

Die Zusammensetzung war:

Silber	83,13	p. C.
Bleioxyd	13,50	
Metall. Blei	2,30	
Verlust	1,07	
	100,00	

Die Erscheinung hat mit dem Spratzen Nichts gemein, denn es entweicht kein Sauerstoff, wohl aber findet Licht- und Wärmeentwicklung statt. Die gebildete Masse schmilzt erst bei höherer Temperatur als das Silber und Blei für sich, was durch die Verschiedenheit der Schmelzbarkeit des Bleis und der Bleiglätte leicht seine Erklärung findet. Lässt man Silber durch Schmelzen an der Luft hinreichend Sauerstoff absorbiren und fügt darauf geschmolzene Bleiglätte hinzu, so tritt das Phänomen nicht ein, aber auch das Spratzen beobachtet man nicht, vielleicht weil die Decke, welche die Bleiglätte bildet, die Abkühlung moderirt. Der Grund der Erscheinung ist daher wohl in der Absorption des Sauerstoffs durch das Blei zu suchen, welches in der Legirung enthalten ist. Dass nicht alle Blei- und Silberlegirungen, sondern nur die ungefähr nach dem Verhältniss von 5Ag zu 1Pb zusammengesetzten jene Aufblähung zeigen, liegt vielleicht darin, dass das Blei in dieser Legirung in einer zum Hervorbringen des Phänomens besonders geeigneten Weise vertheilt ist, und ausserdem darin, dass die erforderliche Temperatur hinreicht, um das Bleioxyd zu schmelzen.

Die Legirung $AgPb_{100}$ ist die einzige, welche als homogen betrachtet werden kann, wenigstens war sie die einzige, die bei der Untersuchung keine wesentlichen Differenzen gab. Auch zeigte dieselbe keine der Saigerung analoge Erscheinung, wenn die geschmolzene Masse in einer Uförmig gebogenen Röhre langsam abgekühlt wurde, wie dies z. B. bei der Legirung $AgPb_{15}$ im hohen Grade der Fall war.

Der Verfasser verspricht, seine Untersuchungen fortzusetzen.

LXXXIV.

Chemische Untersuchung von Drainwässern.

Von

Prof. Dr. *Krocker* zu Proskau.

Bereits seit mehreren Jahren werden auf den zur Königl. landwirthtchaftl. Lehranstalt Proskau gehörenden Feldern, von

lenen ein grosser Theil an Nässe leidet, Drainanlagen mit sehr günstigem Erfolge ausgeführt. Die ungünstige Beschaffenheit der Felder, welche im Allgemeinen eine schwach hügelige Oberfläche zeigen, ist wesentlich durch ein weit ausgedehntes sehr mächtiges, der Tertiärformation angehörendes Thonlager bedingt, welches mitunter die Ackerkrume selbst trifft, an andern Orten erst in einer Tiefe von 6 bis 8 Fuss auftritt, und in letzterem Falle von sandigen Diluvialmassen überlagert ist, denen sich oft in grösseren Strecken in erheblicher Menge die nordischen Geschiebe von Gebirgsarten beimischen. Da Erhebungen und Senkungen des Thonlagers oft schnell wechseln, so findet man auf kurzen Strecken Ackerkrume so wie Untergrund von sehr verschiedener Beschaffenheit, welche durch die mannichfache Natur der Hauptgemengtheile wesentlich erhöht wird. Der Sand wechselt von der feinsten Staubform bis zu grobem Kies. Thon findet sich an einigen Orten so rein und gleichmässig, dass er ein vorzügliches Material für Dachziegel zu liefern vermag,*)

*) Der reinste, in nächster Umgebung auftretende Thon, welcher das Material für eine Ziegelei liefert, liegt in der Nähe der letzteren etwa vier bis fünf Fuss unter der Oberfläche in abwechselnder Mächtigkeit von mehreren Fussen. Er hat eine gleichmässige hellgraue Farbe und enthält Einschlüsse eines mangan- und eisenreichen Sandsteins. Unter diesem sehr fetten Thon liegt ein mehr magerer, welcher vorzugsweise das Material für Mauerziegeln liefert, während der erstere entweder allein oder mit geringer Zumischung des letzteren zur Verarbeitung von Dach- und Drainziegeln verwendet wird.

Dieser reinere Thon gab bei genauer Analyse folgende Resultate. Der Thon ist sehr plastisch, fühlt sich fett an, ist beim Schneiden weich ohne zu knirschen, braust mit Säuren nicht auf. In starker Glühhitze zeigt er anfangende Sinterung und brennt sich feurig-roth; in verschlossenen Gefässen erhitzt färbt er sich dunkelgrau und giebt etwas Wasser, welches anfangs sauer, dann alkalisch reagirt.

A. Die mechanische Analyse des lufttrocknen Materials ergab bei Behandlung im Schlämmapparat:

Staubsand	5,45	p. C.
Thon	89,28	„
Feuchtigkeit b. Trocknen bis 100° C.	5,27	„
	100,00	p. C.

B. Die Resultate der chemischen Analyse sind folgende:

während er an andern Orten durch grossen Gehalt an humosen Substanzen, an andern durch vorherschende Beimengungen von Eisenoxydulsalzen, Eisenoxydhydrat und phosphorsauren Eisenoxyden, an noch andern durch Nester von kohlensaurem Kalk oder innigste Mengung mit letzterem, oft auch durch grösseren

---

1. 1,599 Grm. bei 100° C. getrockneten Thons gaben einen Glühverlust von 0,0889 Grm. = 5,56 p. C.
2. 1,274 bei 100° C. getrockneten Thons mit kohlensaurem Natron geschmolzen gaben:

Kieselerde	0,848 Grm.	= 66,56	p. C.	Kieselerde,
Thonerde	0,233 „	= 18,29	„	Thonerde,
Eisenoxyd	0,042 „	= 3,18	„	Eisenoxyd,
Kohlens. Kalk	0,067 „	= 2,94	„	Kalkerde,
Pyrophosphors. Magnesia	0,040 „	= 1,09	„	Magnesia.

3. 1,038 Grm. bei 100° getrockn. Thons mit Fluorbaryum aufgeschlossen gaben 0,100 Grm. Kaliumplatinchlorid = 1,64 p. C. Kali.
4. 0,5155 Grm. bei 100° getrockn. Thons mit concentrirter reiner Schwefelsäure behandelt ergaben 0,130 Grm. feinen Sand = 25,22 Grm.
5. 2 Grm. bei 100° getrockn. Thons mit kohlens. Natron längere Zeit digerirt lösten 0,006 Grm. Kieselerde = 0,30 p. C.

I. Procentische Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Thons.

Staubsand	5,75 p. C.
Feinster mit Thon abschlämmbarer Sand	19,47
Lösliche Kieselerde	0,30
Kieselerde an Basen gebunden	41,04
Thonerde	18,29
Eisenoxyd	3,68
Kalkerde	2,94
Magnesia	1,09
Kali	1,64
Wasser, incl. etwas organischer Substanz	5,56
	99,76

II. Procentische Zusammensetzung nach Abzug des Sandes.

Kieselsäure	55,28	hierin	Sauerstoff	28,73
Thonerde	24,63	„	„	11,52
Eisenoxyd	4,95	„	„	1,48
Kalkerde	3,96	„	„	1,13
Magnesia	1,47	„	„	0,57
Kali	2,21	„	„	0,37

Qualitativ konnten noch nachgewiesen werden Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Mangan, Ammoniak und Natron.

Gypsgehalt, selbst ausgeschiedene Krystalle des letzteren, sich charakterisirt. Die durch das vorwaltende Auftreten der einen oder andern der genannten Beimengungen bedingte verschiedene chemische Natur des Bodens verräth sich auch schon äusserlich durch die an einzelnen Orten in grösserer Ausdehnung auftretende schwarze, röthliche, gelbliche oder weisse Färbung desselben. Wenn der meist strenge thonige Boden schon nasse und kalte Felder bedingt, so ist dies grösstentheils der gleiche Fall bei dem hier vorkommenden Boden von mehr sandiger Natur, da er wegen des in verschiedenen Höhen unter ihm sich befindenden Thonlagers theils mit stauenden Wässern, theils mit quellendem Wasser durchdrungen ist.

Dass unter solchen Umständen auf diesen Ländereien der Anbau von Culturgewächsen überhaupt mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen hat, liegt auf der Hand; ein lohnender Anbau, wenn überdiess möglich, war immer in völliger Abhängigkeit von der Witterung während der Bestellungszeit und der Vegetationsperiode, und die entschieden günstige Wirkung der Drainirung musste unter diesen Verhältnissen weniger überraschen.

Nach der Drainirung der an stauender Nässe leidenden Felder zeigen sich nach und nach Veränderungen in chemischen und physikalischen Bodeneigenschaften, welche, je stärker sie im Einzelnen oder der Gesammtheit, je nach der Natur des Bodens überhaupt hervortreten können, von einem um so entschiedeneren Wechsel des Vegetationscharakters begleitet sind. Es äussert sich die chemische Veränderung sowohl auf die organischen wie die mineralischen Substanzen, veranlasst durch die Einwirkung des später weniger gehinderten und tiefer gehenden Eintritts des Sauerstoffs wie der Kohlensäure der atmosphärischen Luft. Die organische Masse zersetzt sich bei mässiger Feuchtigkeit und weniger gehindertem Luftzutritt einerseits schneller, während deren Veränderung unter Wasser nur äusserst langsam vor sich geht, andrerseits erfolgt die Zersetzung in einer für die Culturpflanzen günstigeren Weise, indem die organische Substanz mehr einem Verwesungs- als einem Fäulnissakt unterliegt. Nicht minder wird ein grösserer Einfluss auf die oxydirbaren so wie auf die durch Kohlensäure löslichen und unter deren Mitwirkung zersetzbaren mineralischen Substanzen herbeigeführt; es wird die Verwitterung und Auflösung mineralischer Stoffe beschleunigt und

diese Veränderung auch auf tiefere Schichten geleitet werden, da der atmosphärischen Luft mehr Angriffspunkte nach Entfernung des den Boden erfüllenden Wassers geboten sind. In Bezug auf die physikalische Beschaffenheit wird der Boden auf das ihm entsprechende natürliche Maass seiner wasserfassenden Kraft und Aufsaugungsfähigkeit für Feuchtigkeit durch Capillarität beschränkt, und in dem Grade, als das Wasser entfernt wird, welches seine wasserfassende Kraft überstieg, seine Erwärmungsfähigkeit erhöht.

Es zeigte sich eine chemische Aenderung des Bodens in Folge der Drainirung an einzelnen Stellen, besonders wo der Boden an stauender Nässe sehr erheblich litt, selbst in der Reaction der die Erde durchdringenden Feuchtigkeit, indem die frühere entschieden saure Reaction derselben sich verlor. Obwohl eine Veränderung in physikalischen Eigenschaften durch Entfernung des Wassers auf allen Bodenarten sich zeigte, so trat sie schneller auf den leichteren Bodenarten ein und es machte sich dieser Wechsel der Bodeneigenthümlichkeit dann bald in einzelnen Vegetationserscheinungen bemerklich. Früher nicht zu vertilgende Binsen und Seggen verschwanden und die Culturpflanzen zeigten in ihrem Wachsthum das dem Landwirth wohlbekannte „gesunde Ansehen."

Durch die zeitigere Entfernung der überschüssigen Nässe im Frühjahr wird dem Landwirth die für viele klimatischen Verhältnisse sehr wichtige frühere Bestellung des Feldes ermöglicht, und er ist im Stande, den chemischen Einfluss des Bodens mit grösserer Sicherheit zu erhöhen, die Düngungsmittel zur höheren Verwerthung zu bringen, überhaupt Capitalsverwendungen für den Boden mit zuverlässigerem Erfolge zu machen.

Gewiss werden diese Vortheile nur erreicht werden, wenn mit dieser Melioration die Pflege des Bodens in Bearbeitung und Düngung Hand in Hand geht, und selbst in diesem Falle lassen sich Umstände denken, wo dieselbe, abgesehen von zweckmässiger Anlage der Abzugsgräben, durch ungünstige Bodenbeschaffenheit, Lage etc. den Erwartungen nicht sofort oder nicht in dem gewünschten Grade entspricht; es wird die Drainirung um so vortheilhafter sein, je mehr überhaupt ein Boden seiner Natur nach fähig ist, seine chemischen und physikalischen Eigenschaften günstig zu verändern. Es ist dem Landwirth nicht zu verargen, wenn er mit Vorsicht und nur nach reiflicher Ueberlegung

diese Melioration erfasst, und nicht sofort Capitalsverwendungen macht, welche oft nöthiger zunächst in einer andern Seite seines Wirthschaftsbetriebes ihren Platz finden möchten. Es liegt aber auch ferner nicht nur im Interesse des Landwirths, sondern es ist von allgemeiner Bedeutung, die Fälle zu erwägen, inwiefern eine günstige Wirkung dieser Entwässerungsmethode durch Umstände beeinträchtigt werden könne, welche entweder in der technischen Anlage, oder einer späteren Veränderung des Bodens ihre Begründung finden. Wenn man in ersterer Beziehung als sicherstes Schutzmittel mit Recht die grösste Gediegenheit bei Ausführung der Arbeit und Sorgfalt in der Wahl des Materials erkennt, so ist man in letzterer geneigt, auch in der Fortführung von Bodenbestandtheilen, welche für die Pflanzenernährung von Wichtigkeit sind, spätere Nachtheile zu erblicken.

Wiewohl bereits Analysen von Drainwässern von Wolff und Wilson ausgeführt worden sind, so war es bei der so verschiedenen Bodenbeschaffenheit der hier drainirten Flächen von Interesse, die Bestandtheile auch dieser Wässer zu prüfen, um noch mehr Anhaltspunkte für die allgemeine Natur der Drainwässer zu gewinnen, und wurden deshalb ausführliche chemische Analysen einiger derselben unternommen. Die genaue chemische Analyse des Bodens kann für den Vergleich nur wenig Anhaltspunkte bieten, da, aus früher erörterten Gründen, Ackerkrume und Untergrund grossen Wechseln unterworfen sind, doch wurden mit Rücksicht auf die allgemeine vorherrschende Beschaffenheit Analysen von Bodenproben gemacht, welche solchen Stellen entnommen wurden, durch welche der Hauptcharakter des Bodens bedingt wird. Von den Wässern wurden je zehn Liter zur Untersuchung verwendet, und dieselbe nach der für die Analyse der Brunnenwässer bekannten Methode ausgeführt. Da sich nach der qualitativen Prüfung in allen Wässern deutlich Salpetersäure nachweisen liess, so wurde, in Betracht der Wichtigkeit dieses Bestandtheils, in besonderen Mengen der verdampften Wässer die Bestimmung mittelst Kupfer und Chlorwasserstoffsäure ausgeführt.

I. Den 1. April 1853 wurde das ablaufende Drainwasser eines im Laufe des vorhergehenden Jahres drainirten 30 Morgen grossen Feldes zur Analyse verwendet. Die Röhrenstränge liegen in einer Tiefe von etwa 4 Fuss bei Entfernung von etwa 30

Fuss. Der Untergrund von etwa 12 Morgen bildet eine an kohlensaurem Kalk reiche Lette und enthält denselben grösstentheils in sehr inniger Mengung, während im Untergrunde des übrigen Theils die Lette nur wenige Procent von diesem Bestandtheil enthält. Die Ackerkrume hat fast überall rein streng thonige Beschaffenheit und ist, je nachdem die kalkreiche Thonschicht dieselbe erreicht oder tiefer liegt, mehr oder weniger kalkhaltig, während der Gehalt an organischer Substanz 3 bis 3,5 p. C. des bei 100° getrockneten Bodens beträgt.

Die lufttrockne kalkreiche Lette enthielt in 100 Theilen:

	Feuchtigkeit durch Trocknen bei 100° C. entweichend	5,109 p. C.
	Organische Substanz und Feuchtigkeit durch Glühen der bei 100° C. getr. Substanz entweichend	1,536
In Salzsäure und Wasser löslich.	Kohlensaure Kalkerde	34,050
	Kohlensaure Magnesia	1,344
	Schwefelsaurer Kalk	0,069
	Eisenoxyd und Thonerde	1,805
	Kieselerde	0,883
	Kali	0,134
	Natron	0,480
	Chlornatrium	0,006
In Salzsäure unlöslich und durch Schlämmen geschieden.	Thon	46,282
	Streusand	6,720
	Staubsand	1,550
		99,968

In 10,000 Theilen des Drainwassers waren enthalten:

Organische Substanz	0,250 p. C.
Kohlensaurer Kalk	0,837
Schwefelsaurer Kalk	2,084
Salpetersaurer Kalk	0,023
Kohlensaure Magnesia	0,701
Kohlensaures Eisenoxydul	0,043
Kali	0,023
Natron	0,109
Chlornatrium	0,076
Kieselerde	0,073
	4,219

II. Den 1. Mai 1853 wurde das Drainwasser desselben Feldes nochmals zur Untersuchung verwendet, nachdem in der Zwischenzeit in hiesiger Gegend ein Regenfall von 218 rheinländ. Kubikzoll auf den Quadratfuss stattgefunden hatte, und zwar in folgender Vertheilung:

den 2.	April	10	Cub.-Z.
„ 6.	„	24	„
„ 9. u. 10.	„	11	„
„ 12. u. 13,	„	26	„
„ 15.	„	8	„
„ 16.	„	18	„
„ 18.	„	24	„
„ 21.	„	12	„
„ 23.—25.	„	30	„
„ 28.	„	55	„
		218	Cub.-Z.

Die Analyse zeigte, dass das Wasser keine wesentliche Ver-
rung hierdurch erfahren hatte, 10,000 Theile enthielten:

Organische Substanz	0,244
Kohlensaurer Kalk	0,840
Schwefelsaurer Kalk	2,095
Salpetersaurer Kalk	0,020
Kohlensaure Magnesia	0,691
Kohlensaures Eisenoxydul	0,037
Kali	0,021
Natron	0,152
Chlornatrium	0,080
Kieselerde	0,070
	4,250

III. Im Juni 1853 wurde ein Schlag von 10 Morgen, an die
lo. I. bezeichnete Fläche anstossend, drainirt und das ab-
nde Wasser in den Hauptdrain, welcher auch das Wasser
r Fläche ableitet, geführt. Die Beschaffenheit des humosen
ıbodens steht der genannten Fläche sehr nahe, der Unter-
ıd enthält jedoch fast durchgängig kalkreiche Lette. Das ab-
nde Wasser wurde im October 1853 untersucht und es fand
durch das Hinzutreten dieses neuen Drainwassers die Zu-
nensetzung des früheren verändert.

In 10,000 Theilen des Drainwassers waren enthalten:

Organische Substanz	0,155
Kohlensaurer Kalk	1,266
Schwefelsaurer Kalk	1,139
Salpetersaurer Kalk	0,014
Kohlensaure Magnesia	0,466
Kohlensaures Eisenoxydul	0,037
Kali	0,020
Natron	0,126
Chlornatrium	0,068
Kieselerde	0,063
Summa	3,354

IV. Es wurde ferner im October 1853 das Drainwasser untersucht, welches von einem im Sommer 1852 drainirten Felde von 15 Morgen abgeleitet ward. Es war im Herbst mit Guano gedüngt und hatte Roggen getragen. Die undurchlassende etwas kalkhaltige Letteschicht liegt hier tiefer, oft 5—6′ überlagert von sandig-kiesigem Boden. Auch in der trockensten Jahreszeit zeigte sich derselbe an vielen Stellen immer nass und man stiess beim Auswerfen der Draingräben mehrfach auf aus der Tiefe und von der Seite eindringende Quellen. Der Boden ist jetzt trocken, trägt eine gesunde Vegetation, doch haben die Drains wegen des fortwährend zufliessenden Wassers nie aufgehört, ziemlich stark zu laufen.

A. Die mechanische Analyse des bei 100° getrockn. Bodens ergab in 100 Theilen:

Kies	15,15	p. C.
Grandiger Sand	8,33	
Streusand	56,62	
Staubsand	9,04	
Thon, incl. der in Wasser löslichen Substanz	8,01	
Glühverlust	2,85	
	100,00	

B. Die chemische Analyse des bei 100° getrockneten Bodens ergab:

	Organische Substanz und etwas Feuchtigkeit (Glühverlust)	2,855
In Wasser und Salzsäure löslich.	Chlor	Spur
	Schwefelsäure	0,043
	Phosphorsäure	Spur
	Kieselsäure	0,015
	Eisenoxyd	0,703
	Thonerde	0,460
	Kalkerde	0,127
	Magnesia	0,052
	Kali	0,008
	Natron	0,006
Unlöslich.	Thon, Sand, Kies	96,731
		100,00

In 10,000 Theilen Drainwasser waren enthalten:

Organische Substanz	0,063
Kohlensaurer Kalk	0,794
Schwefelsaurer Kalk	0,166
Salpetersaurer Kalk	0,024
Kohlensaure Magnesia	0,269
Kohlensaures Eisenoxydul	0,017
Kali	0,016
Natron	0,098
Chlornatrium	0,025
Kieselerde	0,050
	1,522

V. Es war von Interesse, das Wasser zu untersuchen, welches nach einem Regen durch die Wasserfurchen eines Feldes von der Oberfläche desselben abläuft. Die Wasserfurchen von 110 □-Ruthen schweren Thonboden, welcher an die in No. III. bezeichnete Fläche anstösst, nahe gleiche Beschaffenheit mit der letzteren und eine sehr wenig geneigte Oberfläche hat, auch noch nicht drainirt ist, wurden so gelegt, dass sich das sämmtliche von der Ackerkrume abfliessende Wasser in einem grossen Behälter sammelte. Es war der letztere mit einem verschliessbaren Abfluss versehen und Behufs Beobachtungen über die Menge des abfliessenden Wassers von Herrn Dr. John aufgestellt worden.*) Das Feld war im Frühjahr 1852 mit Composterde gedüngt worden und hatte seitdem keine neue Düngung erhalten. Zur Analyse wurden zwei Quantitäten Wasser à 10 Liter verwendet, welche Anfang Juni und Mitte August 1853 von der nach einem Regenfall ablaufenden Wassermenge entnommen waren.

---

*) Die Messungen des Herrn Dr. John ergaben, dass das zu dem Versuch verwendete Feld bei einer Länge von 22½ Ruthe, 110 Q.-R. gross sei und eine fast durchaus gleichmässige Neigung von einem Zoll auf eine Ruthe habe, in welcher Richtung auch die Beetfurchen laufen. Die Beobachtungen vom 3. Juni bis 19. August ergaben, dass das als Furchenwasser ablaufende Regenwasser auf einen Morgen 3173 Cubikfuss betragen habe, während in derselben Zeit die für dies Jahr in diesen Monaten sehr bedeutende Menge Regen von 13,8 Höhezoll gefallen war, à Morgen 29388 Kubikfuss. Das abfliessende Wasser betrug durchschnittlich mithin 10,8 p. C. des Regenfalls. Von sehr wesentlichem Einfluss ist hierbei natürlich die Art der Vertheilung, so wie die Heftigkeit des Regens, da gelinde und nach längerem Zeitraum auftretende Niederschläge gänzlich vom Boden absorbirt wurden, während nach heftigen Regengüssen ein Drittheil, selbst mehr als die Hälfte des Regens von der Oberfläche ablief. (Zeitschr. f. d. deutsche Drainirung 1853, No. 11.)

In 10,000 Theilen des von der Oberfläche des Feldes ablaufenden Wassers waren enthalten:

	Anfang Juni	*Mitte August*
Organische Substanz	0,630	0,560
Kohlensaurer Kalk	0,712	0,843
Schwefelsaurer Kalk	0,773	0,715
Salpetersaurer Kalk	0,016	0,023
Kohlensäure Magnesia	0,270	0,165
Kohlens. Eisenoxydul	0,021	0,011
Kali	0,043	0,055
Natron	0,054	0,045
Chlornatrium	0,010	0,006
Kieselerde	0,060	0,050
	2,589	2,473

In sämmtlichen der untersuchten Wässer war Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammoniak in den durch Kochen erhaltenen Niederschlägen nachzuweisen, so wie ebenfalls in einer besondern Menge von 10 Litern des in No. I. beschriebenen Drainwassers die Reaction für Ammoniak in dem mit Zusatz von Salzsäure verdampften Destillat jenes Wassers, in welchem allein die Gegenwart des Körpers gesucht wurde, unzweifelhaft zu erkennen. Die quantitative Bestimmung dieser beiden Bestandtheile wurde wegen der geringen Menge derselben unterlassen. In dem Mengenverhältniss der übrigen in den Wässern gelösten Bestandtheile zeigt sich auch hier die Abhängigkeit von der Natur des Bodens. Wenn im Allgemeinen die sandigeren gewöhnlich ärmeren Bodenarten überhaupt weniger lösliche Substanzen abgeben können, so wird das Mengenverhältniss der von dem Wasser fortgeführten Bestandtheile eines reicheren, gewöhnlich auch durch Thongehalt ausgezeichneten Bodens, durch die Absorptionsfähigkeit des Thons für einzelne lösliche Substanzen wesentlich modificirt. Relativ ist die organische Substanz in dem von der Oberfläche des Bodens abfliessenden Wasser in grösster Menge enthalten und erfährt ersichtlich eine Absorption, wiewohl auch bei dem thonigen Boden keine völlige, da bei dem Durchgang des Wassers durch die Haarrisse des Thons der innigen Berührung um so mehr Eintrag geschieht, je grösser dieselben sich vorfinden. Die grosse Anziehung der Bodenarten für Ammoniak ist so unzweifelhaft erwiesen, dass die eben nur mögliche Nachweisung von sehr geringen Mengen nicht auffallen kann, während hingegen der Stickstoff, wenn das Ammoniak in Salpetersäure verändert

ist, in Form eines salpetersauren Salzes durch den Boden filtrirt. Diese Fortführung geschieht aber in gleichem Grade im sandigen wie im thonigen Boden und zwar scheint die völlige Aufnahme schon in den obersten Schichten stattzufinden, wo auch der Heerd ihrer Bildung gedacht werden muss. Die schneller vorübergehende Wirkung bei Düngung mit salpetersauren Salzen wird für alle Bodenarten massgebend sein, und das öftere Düngen in kleineren Mengen und in gewisser Periode des Wachsthums steht mit diesem Verhalten im Einklang. Unter den mineralischen Substanzen überhaupt betrifft die Fortführung am meisten den kohlensauren Kalk, Gyps, kohlensaure Magnesia und Natronsalze, wie dies auch in anderweitigen Analysen von Drainwässern sich ergeben hat. Das Natron tritt theils als Kochsalz, theils an organische und andere unorganische Säuren gebunden aus, da sich in den Bodenarten, wie die Analysen derselben ergeben, zersetzbare Natronsilicate vorfinden. Während seine Menge in dem von der Oberfläche des Feldes ablaufenden Wasser sehr zurücktritt, vermehrt sich dieselbe in den Drainwässern selbst in dem Maasse, als sie tiefere Bodenschichten durchdringen. Im relativen Verhältniss zu ihm nimmt in den letzteren hingegen das Kali ab, und wird von dem thonigen Bestandtheil des Bodens zurückgehalten, wiewohl eine völlige Absorption in dem strengsten Thonboden nicht stattfand, doch ist die austretende Menge von nur geringer Bedeutung in Betreff der in dem Thonboden überhaupt enthaltenen Kalimengen.

Berechnet man, um sich ein Bild über die in einem gewissen Zeitraum gelösten Bodenbestandtheile zu machen; mit Zugrundelegung obiger Analysen, die während eines Jahres fortgeführten Mengen, unter Annahme eines Regenfalls von 20″, von denen eine Wassermenge von 8″ durch die Drains ablaufe, so ergiebt sich etwa eine Million Pfund Drainwasser von jedem Morgen.

Zu den mineralischen Bestandtheilen, welche durch ihren weniger leichten Ersatz den grössten Werth für den Landwirth haben, müssten wir das Kali so wie das salpetersaure Salz rechnen, und würde sich ein jährlicher Verlust jedes einzelnen dieser Bestandtheile pro Morgen auf $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Pfund berechnen, während der Verlust an organischer Substanz gegen 10 Pfund betragen könnte. Wenn, in Betracht des Ersatzes

dieser Bestandtheile durch den Dünger, und der schon im Boden enthaltenen grossen Mengen an denselben, in Fortführung jener Mengen ein Nachtheil zu erblicken wäre, so könnte dies nur die sandigeren, gewöhnlich ärmeren Bodenarten betreffen, deren Drainirung jedoch überhaupt nur selten Erforderniss ist. Aber auch selbst bei Bodenarten letzterer Natur, welche an stauender Nässe wegen einer nahe liegenden undurchlassenden Bodenschicht leiden, ist der durch letztern Umstand entstehende Nachtheil gewöhnlich so gross, die günstige Wirkung des Düngers so beeinträchtigt, dass der geringe Verlust, welcher durch Fortführung der Bodenbestandtheile in den angeführten Mengen herbeigeführt werden könnte, bei nicht zu ungünstiger physikalischer Beschaffenheit des Bodens von den durch die Melioration erwachsenen Vortheilen gewiss übertoffen wird.

LXXXV.

Bemerkungen über die Niobsäure, über die Pelopsäure und über die Tantalsäure.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berliner Akad.)

In früheren Abhandlungen hat der Verfasser auf die Unterschiede aufmerksam gemacht, welche in dem Verhalten dieser drei Säuren sich zeigen. Es ergab sich aus demselben, dass die Pelopsäure eine grosse Aehnlichkeit mit der Tantalsäure zeigt, und dass beide Säuren sich weit mehr von Niobsäure unterscheiden.

Die Versuche sind später fortgesetzt worden. Sie haben bestätigt, dass die Tantalsäure bestimmt von der Pelopsäure verschieden ist. Aber zwischen dieser letzteren Säure und der Niobsäure, welche beide gemeinschaftlich aus den Columbiten

von Bayern und von Nordamerika abgeschieden wurden, hat sich ein merkwürdiger und unerwarteter Zusammenhang gefunden.

Diese beiden Säuren wurden früher aus den ihnen entsprechend zusammengesetzten Chloriden vermittelst Wasser dargestellt, da andere Trennungsarten sich nicht als vortheilhaft bewährten. Aber immer blieb die Scheidung beider eine unvollkommene, und selbst wenn sie oft auf die Weise wiederholt wurde, dass die erhaltenen Chloride vermittelst Wasser in die entsprechenden Säuren zersetzt und diese von Neuem durch Behandlung mit Kohle und Chlor in Chloride verwandelt wurden, konnte man diese nicht in einem einigermassen reinen Zustand erhalten, wenn auch die Umwandlung der Säure in Chlorid wohl 20 bis 30 Mal wiederholt wurde.

Nach vielen mühevollen, aber vergeblichen Versuchen wurde eine kleine Menge Niobsäure, welche aus sehr reinem niobsauren Natron abgeschieden worden, unter besonderen Umständen in Chlorid verwandelt. Sie wurde nämlich mit einer ausserordentlich grossen Quantität von Kohle gemengt, einem sehr starken Strome von Chlorgas und zwar anfangs bei einer sehr gelinden Temperatur ausgesetzt. Dieser Versuch führte zu dem überraschendsten Resultate. Die reine Niobsäure gab statt des weissen Niobchlorids das reinste gelbe Pelopchlorid, und dieser Erfolg konnte später immer, aber nur bei Beobachtung einer Menge von Handgriffen und Vorsichtsmassregeln, die der Verf. ausführlich beschreibt, erhalten werden. Bei Beobachtung einer modificirten Methode konnte andrerseits aus derselben Säure das weisse Chlorid dargestellt werden.

Aus der Darstellung dieser beiden Chloride folgt, dass in ihnen, so wie in den aus ihnen vermittelst des Wassers dargestellten Säuren dasselbe Metall enthalten sei.

Aber diese Säuren einmal gebildet können wie die ihnen entsprechend zusammengesetzten Chloride nicht, oder nur durch Umwege in einander verwandelt werden.

Der Sauerstoffgehalt in den beiden Säuren konnte bisher nicht unmittelbar bestimmt werden. Aber das gelbe Chlorid (Pelopchlorid) enthält mehr Chlor als das weisse Chlorid (Niobchlorid). Es folgt hieraus, dass die Pelopsäure mehr Sauerstoff enthalten müsse als die Niobsäure.

Aber auf keine Weise lässt sich durch oxydirende Mittel, auch nicht durch die heftigsten, die Niobsäure in Pelopsäure verwandeln. Es gelingt dies weder durch directe noch durch indirecte Oxydation. Auch vor dem Löthrohr ist das Verhalten beider Säuren verschieden.

Ein solches Verhalten ist aber ein so eigenthümliches, dass wir im ganzen Gebiete der Chemie kein analoges kennen.

Es scheint indessen, dass durch einige, aber nur wenige reducirende Mittel der dem gelben Chloride analogen Säure etwas Sauerstoff entzogen werden könne.

Das Verhältniss des Sauerstoffs in beiden Säuren, geschlossen aus dem Chlorgehalte der Chloride ist ein sehr anomales. Nur bei zwei Oxydationsstufen des Schwefels finden wir ein gleiches.

Noch ist es zweifelhaft, ob in dem auch mit Sorgfalt bereiteten weissen Chloride nicht ein geringer Sauerstoffgehalt enthalten, und es daher als ein Aci-Chlorid zu betrachten sei. Derselbe ist aber nach sorgfältigen Untersuchungen äusserst gering, so dass Hoffnung vorhanden ist, das Chlorid ganz sauerstofffrei zu erhalten.

Da jedenfalls die Pelopsäure und die Niobsäure Oxyde desselben Metalls sind, so muss dasselbe auch nur eine Benennung haben. Der Verf. entscheidet sich für die Benennung Niobium. Die höchste Oxydationsstufe dieses Metalls muss also Niobsäure heissen; es ist dies die Säure, welche aus dem gelben Chloride entsteht, demselben entsprechend znsammengesetzt ist, und die sonst Pelopsäure genannt worden ist.

LXXXVI.

Neue Methode für die Bestimmung des Handelswerthes des Braunsteins.

Von

A. P. Price.

(Chem. Gaz. Oct. 1853, No. 265, p. 416.)

Dies neue Verfahren beruht auf der Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure durch Chlor und der Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure durch eine Lösung übermangansauren Kalis.

Der zu untersuchende Braunstein wird in einer normalen (d. h. titrirten) salzsauren Lösung von arseniger Säure gelöst und die nicht in Arsensäure übergeführte Menge der arsenigen Säure wird durch titrirte Lösung übermangansauren Kalis ermittelt. Dabei ist aber Folgendes zu beobachten:

1) Wenn arsenige Säure in Salzsäure gelöst wird, entweicht Arsensuperchlorür und man bekommt schwierig eine richtige normale Lösung. Es gelingt aber gut, wenn erst die arsenige Säure in Kali gelöst und diese Lösung zu überschüssiger Salzsäure gesetzt wird.

2) Damit bei der Lösung des Braunsteins durch die Temperaturerhöhung kein Verlust von Arsensuperchlorür eintrete, nehme man nur verdünnte saure Lösung der arsenigen Säure und verbinde vier von Will's Stickstoffbestimmungskugeln, mit Kalilösung gefüllt, mit dem Apparat, worin der Braunstein gelöst wird.

Die normale Lösung der arsenigen Säure besteht aus 113,53 Grs. $\ddot{A}s$ (entsprechend 100 Grs. $\ddot{M}n$), gelöst in Kali, und wird zu so viel Salzsäure gesetzt, dass 100 Maasstheile herauskommen.

Die titrirte Lösung des übermangansauren Kalis wird an 5 Maastheile der normalen arsenigen Säurelösung abgestimmt und ermittelt, wie viel diese von dem übermangansauren Kali zur Umwandlung in Arsensäure gebrauchen.

Dass Salzsäure und Kali frei von schwefliger und salpetriger

Säure oder andern reducirenden oder oxydirenden Substanzen sein müssen, versteht sich von selbst.

Die Auflösung macht man mit den oben bemerkten Vorsichtsmaassregeln im Wasserbade und setzt nach dem Erkalten die vorgeschlagene Kalilösung zur sauren Lösung der arsenigen Säure und des Manganchlorürs, verdünnt sie und titrirt dann den Rest arseniger Säure mit der übermangansauren Kalilösung aus.

Das Verfahren geht schnell von der Hand und ist sehr zuverlässig.

LXXXVII.

Neue chlorometrische Probe für die unterchlorigsauren Salze (Bleichpulver).

Von

A. P. Price.

(Chem. Gaz. Oct. 1853, No. 265, p. 419.)

Diese Methode beruht auf Anwendung arseniger Säure und übermangansauren Kalis wie die im vorhergehenden Artikel beschriebene Braunsteinprobe.

Zu einer gewogenen Menge des zu untersuchenden Bleichpulvers setzt man eine normale Lösung arsenigsauren Kalis oder Natrons im Ueberschuss, verdünnt und giesst das Gemenge in einen Ueberschuss von Salzsäure.

Die normale arsenige Säurelösung wird so dargestellt: 139,63 Grs. $\dddot{A}s$ (entsprechend 100 Grs. Cl) werden in Kali oder Natron gelöst und bis zu 1000 Maasstheilen mit Wasser verdünnt. Mit 50 Maassth. davon wird die Lösung des übermangansauren Kalis abgestimmt, welche dann 5 Grs. Chlor entspricht.

Das Verfahren ist folgendes: 100 Grs. Bleichpulver werden in eine in 1000 Th. graduirte Flasche geschüttet, dazu 500 Maass der normalen $\dddot{A}s$-Lösung und dann verdünnte Salzsäure bis zur

schwach sauren Reaction, dann bis 1000 Maass verdünnt. 100 Theile davon werden in einem andern Gefäss mit Wasser verdünnt und mit übermangansaurem Kali bis zur deutlichen Rothfärbung versetzt. Die Anzahl verbrauchter Grade der letztern Lösung giebt die unveränderte $\dddot{As}$ an und giebt, abgezogen von der ursprünglichen Menge $\dddot{As}$, die Menge des nutzbaren Chlors im Bleichpulver an. Wären z. B. auf 10 Grs. des Bleichpulvers und 50 Maass der normalen arsenigen Säure 30 Maass der übermangansauren Kalilösung verbraucht, so würde das Pulver 2 Grs. Chlor = 20 p. C. enthalten.

LXXXVIII.

Zersetzung des Salmiaks durch Zink.

Von

Dr. *H. Ritthausen.*

Reine concentrirte oder verdünnte Salmiaklösung wird sowohl bei gewöhnlicher als auch in höherer Temperatur selbst nach langer Einwirkung kaum merklich durch Zink zersetzt; säuert man sie mit Salzsäure etwas an oder macht sie schwach ammoniakalisch, so tritt nur vorübergehend eine Gasentwicklung ein. Chlorkupferhaltige Salmiaklösung dagegen wird, namentlich wenn sie etwas sauer oder ammoniakalisch ist, unter reichlicher Wasserstoffentwicklung und Ausscheidung von Kupfer zersetzt; sehr bald scheiden sich durchsichtige weisse prismatische Krystalle in Menge aus, insbesondere wenn man gelinde Wärme anwendet.

Die Krystalle haben nach einer Analyse, welche ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Zn	= 38,18	38,23
Cl	= 41,38	41,77
NH_3	= —	20,00

die Formel $ZnCl,NH_3$.

Zink und metallisches Kupfer innerhalb einer Salmiaklösung in Contakt gebracht, bewirken ebenfalls schon bei gewöhnlicher

Temperatur die Bildung eines weissen glasglänzenden prismatischen Salzes, wobei sich Kupfer aufs Zink niederschlägt und Wasserstoffblasen entwickeln. Zink und Silber zusammen haben dieselbe Wirkung, doch ist sie bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach, es bilden sich jedoch sehr schöne vollkommene Krystalle wahrscheinlich des genannten Salzes. Die auf die letzten beiden Arten dargestellten Salze verhielten sich wie das oben angegebene, sie entwickelten beim Erwärmen Ammoniak, kein Wasser, und lösten sich wie dieses nicht vollständig in Wasser. Dieses Salz wird durch Umkrystallisiren aus heisser Salmiaklösung in der Zusammensetzung nicht verändert.

LXXXIX.
Neues Colorimeter.

Von

Dr. *Alex. Müller* in Chemnitz.

So verlockend an und für sich die Idee ist, aus der Farbenintensität einer Lösung auf deren Gehalt an färbenden Stoffen zu schliessen, und so sehr bei Realisirung derselben die oft mühevolle quantitativ-chemische Analyse abgekürzt und erleichtert würde, so haben doch diese Anwendung der Colorimetrie mancherlei hindernde Umstände wenig allgemein werden lassen. Einmal sind nur für wenige Stoffe erst die Gränzen festgestellt, innerhalb deren das Princip der Colorimetrie ein richtiges ist, dass nämlich die Farbenintensität einfach proportional sei dem Gehalt an färbendem Mittel — die Chloride des Kupfers und Kobalts haben in concentrirter saurer Lösung eine andere Wirkung auf das durchfallende Licht als in verdünnter wässriger; dem chromsauren Kali schreibt man die Eigenthümlichkeit zu, dass die Farbe seiner Lösung nicht umgekehrt der Verdünnung abnehme u. s. w. Andrerseits aber und wohl in noch höherem Grade stellte sich der häufigeren Anwendung des colorimetrischen Verfahrens die Umständlichkeit entgegen, für jeden Versuch eine neue Farbprobescala zu bilden, oder die Gefahr, bei längerem

ebrauch einer Probescala durch deren allmählich eintretende
eränderung zu unrichtigen Resultaten zu gelangen; und, wären
le diese Einwände beseitigt, so liegt auch an den gebräuch-
chen Apparaten einige Schuld: es ist theils eine missliche Auf-
abe, 20 oder mehr Glasröhren von genau denselben Dimen-
onen, demselben Glas und derselben Wandstärke auszusuchen,
eils geringe Farbenunterschiede aus der Brennlinie jener Glas-
linder abzulesen.

Hinsichtlich des colorimetrischen Princips kann für bedeu-
nd verdünnte Lösungen, wie sie bei solchen Analysen in An-
endung kommen, die Richtigkeit kaum bezweifelt werden, ob-
ohl gründliche Untersuchungen hierüber sehr erwünscht sein
üssen; wichtiger schien mir gegenwärtig die Vervollkommnung
er Beobachtungsmethode überhaupt, indem dann weitere For-
hungen nicht ausbleiben werden. Auf welchem Wege ich die
ösung dieser Aufgabe versucht, übergebe ich hiermit der öf-
ntlichen Beurtheilung.

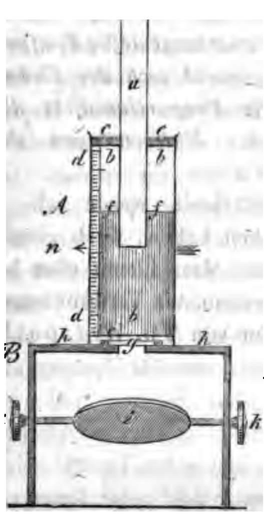
In Kürze war mein Ziel:

1) Erlangung einer unveränderlichen Normalfarbe.

2) Beobachtung der Farbe zwischen parallelen Glasebenen.

3) Engere Begränzung der Beobachtungsfehler.

Zur Erreichung dessen wählte ich beigezeichneten Apparat,
elcher in grösster Einfachheit folgendermassen beschaffen ist:



Zur Aufnahme der gefärbten Flüssigkeit dient der verticale Cylinder *A*; er ist von Glas, unten bei *e* durch eine möglichst farblose, biplane Glasplatte horizontal geschlossen, seitlich mit einer nach Millimetern getheilten Scala *dd* versehen und oben einen Korkring *cc* haltend; in letzterem ist das unten gleichfalls durch ein farbloses Glasplättchen geschlossene Röhrchen *a* mit einiger Reibung verschiebbar. Die Basis für dieses teleskopische Röhrensystem bildet das Holzkästchen *B*; der durch die geriffelten Knöpfe *kk* drehbare Spiegel *i* sendet weisses Wolkenlicht nach oben durch das

Diaphragma und *die darauf liegende, der zu prüfenden Flüssigkeit* **complementär gefärbte** *Glasscheibe g*, von wo aus der gefärbte Strahl die Flüssigkeit in *A* durchdringt und nach seinem Austritt durch *a* hindurch beobachtet werden kann.

Nehmen wir als analytische Flüssigkeit in *A* eine bis zur schwachen Färbung verdünnte Eisenrhodanidlösung und als *g* eine smalteblaue Glasplatte an, *so kann*, besonders leicht wenn das Glasrohr *A* durch Umgebung mit einem undurchsichtigen Mantel vor sichtlich einfallendem Licht geschützt ist, *das Röhrchen a allmählich so verschoben werden, dass seine Bodenplatte bei höchster Stellung röthlichgelb, bei tieferer nach und nach blasser bis* **weiss** *und endlich bei tiefster rein smalteblau erscheint.*

Wer nur einigermassen ausgebildeten Farbensinn besitzt, findet selbst bei ausserordentlich schwach gefärbten Lösungen die Stellung für Weiss bis auf Bruchtheile von Millimetern leicht wieder und hierauf nun gründe ich mein colorimetrisches Verfahren:

Man sucht für eine verdünnte Lösung von bekanntem Gehalt und für eine complementär gefärbte Glasplatte den Neutralitäts- oder Nullpunkt, liest ihn an der Scala z. B. bei n ab und notirt die Entfernung von der Bodenplatte, also die Höhe der wirksamen Flüssigkeitssäule nach Millimetern nebst Gehalt der Flüssigkeit auf der benutzten Glasplatte. — Für jede mit derselben Glasplatte fernerweit angestellte Prüfung einer Flüssigkeit von gleicher Natur ergiebt sich der Gehalt an färbendem Stoff durch umgekehrte Proportionalität der wirksamen Flüssigkeitssäulen oder der Entfernungen der Bodenplatte in a von der Bodenplatte e.

Beispiele der Anwendung dieser Methode werde ich in nächster Zeit zu veröffentlichen Gelegenheit haben, doch glaube ich schon vorläufig versichern zu können, dass hiemit eine bei Weitem grössere Genauigkeit in den bedeutendsten Verdünnungen zu erlangen ist, als nach dem Verfahren von Th. Herapath, dies. Journ. LVI, 255 und LX, 242.

XC.

Darstellung des sauren äpfelsauren Kalkes mittelst Schwefelsäure.

Von

Dr. *Alex. Müller* in Chemnitz.

Nach Liebig wird das durch nahezu vollständige Sättigung des Vogelbeersaftes mit Kalkmilch erhaltene Kalkmalat auf vorgängiges Auswaschen in das saure Salz durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure verwandelt; aus unten näher zu erörternden Gründen habe ich es für vortheilhafter gefunden, die Salpetersäure durch Schwefelsäure in folgender Weise zu ersetzen:

Das rohe neutrale Kalksalz wird, ohne bis zur Farblosigkeit des ablaufenden Wassers ausgewaschen zu sein, genau in zwei Hälften getheilt und eine dieser in einem kupfernen Kessel mit dem 6—10fachen Volum Wasser erwärmt, darauf mit mässig verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis eine mit Weingeist gut gemischte und filtrirte Probe einen geringen Ueberschuss zugesetzter Schwefelsäure erkennen lässt. Der Kessel enthält nun Gyps, freie Aepfelsäure, wenig freie Schwefelsäure und Farbstoff. Man vereinigt hiermit die zurückgehaltene zweite Hälfte des rohen Kalkmalates, kocht ein Mal auf und colirt. Das Filtrat ergiebt meist schon während des Erkaltens eine reichliche Krystallisation des sauren Salzes in äusserst schwach grünlich gefärbtem Zustande; durch warmes Auslaugen des Gypses mit der Mutterlauge und mit Wasser und nachfolgendes Abdampfen gewinnt man alle Aepfelsäure bis auf geringe Mengen. Der Vorgang ist leicht zu verstehen: die erst gebildete freie Aepfelsäure vereinigt sich mit dem unveränderten Kalkmalat zu dem sauren Salze, während die geringe Menge freier Schwefelsäure, die zur ersten Hälfte im Ueberschuss zugesetzt ward, durch das dem Kalkhydrat beigemengte Kalkcarbonat sich sättigt.

Die Vortheile dieser Abänderung des Liebig'schen Verfahrens finde ich in Folgendem: In Betreff des Kostenpunktes wird die theure Salpetersäure durch die billigere Schwefelsäure vertreten, statt des zerbrechlichen Glases oder Porzellans können

Kupfer- oder Bleigefässe in Anwendung kommen; ferner wird durch Bildung des salpetersauren Salzes die Krystallisation erschwert, abgesehen davon, dass bei weniger Erfahrung und Achtsamkeit leichter ein schädlicher Ueberschuss von Salpetersäure angewendet wird, während im Gegentheil der entstehende Gyps grösstentheils ungelöst bleibt und entfärbend wirkt, überschüssige Schwefelsäure aber ohne Mühe und Verlust zu entfernen ist. Für Gewinnung der Aepfelsäure zu technischem Gebrauch, zu Reservagen in Kattundruckereien u. s. w. würde sich die eben angeführte Methode recht wohl eignen.

XCI.

Ueber die Bildung von Rhodankalium auf nassem Wege.

Von

Dr. *Julius Löwe.*

Vermischt man eine wässrige Lösung einer ermittelten Gewichtsmenge von Ferrocyankalium mit Schwefelkalium oder mit Schwefelblumen und kohlensaurem Kali in dem bekannten Verhältnisse und erhitzt das Gemenge zum Kochen, so färbt sich die Lösung schon nach wenigen Minuten grünlich unter Abscheidung von Schwefeleisen, dessen Menge je nach der Länge des Siedens der Flüssigkeit sich vermehrt. Nach längerer Zeit fortgesetzten Kochens hat sich fast alles Ferrocyankalium vollständig in Schwefelcyankalium umgesetzt. Trennt man nun das suspendirte Schwefeleisen durch Filtration von der Flüssigkeit, lässt letztere, im Falle sie noch gelb gefärbt sein sollte, an der Luft kurze Zeit stehen, bis sie farblos ist, dampft das Ganze im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so erhält man eine ziemlich gesättigte alkoholische Lösung von Rhodankalium. Der in Alkohol unlösliche Rückstand enthielt nach vorgenommener Prüfung sehr geringe Mengen von Ferrocyankalium, dessen Zersetzung und Umwandlung bei weiterem Erhitzen wohl erfolgt sein würde. Schon eine Auflösung

von Ferrocyankalium allein mit Schwefelblumen gekocht, bewirkt eine Umsetzung desselben in Schwefelcyankalium unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefeleisen, welches den suspendirten Schwefel schmutzig gefärbt erscheinen lässt; doch ist die dabei entstehende Menge von Rhodankalium selbst nach sehr anhaltendem Erhitzen höchst unbedeutend. Die Entstehungsweise von Rhodankalium auf nassem Wege, z. B. durch Kochen von Cyankalium und Schwefel etc. ist bekannt, doch erinnere ich mich nicht gelesen zu haben, dass sich die Bildung dieses Salzes schon direkt aus dem Ferrocyankalium erreichen lässt, aus welchem Grunde ich diese kurze Notiz der Veröffentlichung nicht unwerth hielt.

XCII.
Ueber Darstellung der Pyrogallussäure.

Von
H. Grüneberg.

Als Material zur Bereitung von Pyrogallussäure wende ich chinesische Galläpfel an, welche, gröblich zerstampft, zwei Mal mit Wasser ausgekocht und sodann ausgepresst werden. Das erhaltene Extract wird zur Trockne verdampft und gepulvert: es beträgt von 50 Pfund verwandten Galläpfeln etwas über 30 Pfund.

Als Apparat dient mir eine flache Schale aus Eisenblech, deren Boden einen Durchmesser von 18 Zoll hat, während die Höhe des aufrechtstehenden Randes 3 Zoll beträgt. Letzterer Rand trägt an der äussern Seite der Schale in einer Höhe von 1½ Zoll über dem Boden derselben einen, 1 Zoll langen etwas nach oben gerichteten Röhrenansatz von etwa 1 Zoll Durchmesser, welcher mit dem Innern der Schale communicirt und dazu dient, ein Thermometer mittelst eines Korkes einzusetzen.

Auf den Boden der Schale wird ein halbes Pfund Extractpulver gleichmässig ausgebreitet, dann das Thermometer, etwas geneigt, so eingefügt, dass seine Kugel ohngefähr bis in die Mitte des Apparats und hier bis ½ Zoll über den Boden reicht, und nun die Schale erst mit einem Stück gewöhnlicher Gaze,

dann mit einem Papierhut von etwa 15 Zoll Höhe überbunden. Der Apparat wird auf ein Eisenblech, welches mit 1/2 Zoll trocknen Sandes beschüttet ist, und mit diesem sodann auf einen Windofen gestellt.

Man giebt von vorn herein ziemlich starkes Feuer, bis das Thermometer 115—120° R. zeigt; darauf jedoch mässigt man schnell die Hitze; das Thermometer steigt bald auf 150 bis 160° R. und die Säure sublimirt stark. Man unterhält letztere Temperatur 3 Stunden lang und findet nach Ablauf jener Zeit im Hute reichlich 1 Loth farbloser Pyrogallussäure. — Nach dieser Methode wurden aus 50 Pfund chinesischen Galläpfeln 2 Pfund Pyrogallussäure erhalten.

XCIII.
Bereitung von eisenfreiem Zinkoxyd.

Von

H. Grüneberg.

Um Zinklaugen eisenfrei zu machen, hat man ausser der ziemlich langwierigen Methode, dies durch Stehenlassen der Lauge mit metallischem Zink zu bewirken, bisher gewöhnlich das gelöste Eisenoxydul durch Chlorgas oxydirt und sodann mit Soda gefällt. Erstere Methode kostet viel Zeit, letztere ist etwas umständlich.

Ich wende zu jenem Zweck die bekannte Bleichflüssigkeit (unterchlorigsaures Natron), erhalten durch Fällen einer Chlorkalklösung mit Soda von der gewöhnlichen Stärke an und brauche von dieser etwa 1 Pfund, um eine Lauge aus 24 Pfund gelöstem Zink eisenfrei zu machen. Das Verfahren ist dasselbe wie beim Einleiten des Chlors. Man fügt zu der Lauge so lange von der Bleichflüssigkeit, bis eine Probe derselben, mit wenig Soda versetzt und filtrirt, keine Eisenreaction mehr zeigt. Die kleine Quantität Glaubersalz, welche nach diesem Verfahren mehr erzeugt wird, als nach dem früheren, bleibt beim schwefelsauren Zink natürlich in der Mutterlauge.

REGISTER

ER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1 8 5 3.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND LVIII—LX.



A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.





